АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXI

4

ВЫПУСК

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА 1947 ЛЕНИНГРАД

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Адрес редакции: Москва 19, Волхонка, 14

КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ЦИАНИДОВ

. РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ГРУППЫ КРИСТАЛЛОВ $K_4Ru(CN)_6 \cdot 3H_2O$ (ГЕКСА-ИАНОТРИАКВОРУТЕНАТ КАЛИЯ) И $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ (МОНОКЛИННЫЙ ТИП)

В. А. Поспелов и Г. С. Жданов

Поставив своей целью завершить изучение структур ряда комплекс-ых цианидов железа и калия изучением структуры желтой кровяной оли $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ (гексацианотриаквоферроат калия), мы в ходе ого исследования натолкнулись на значительные трудности. Главная з этих трудностей — получение хороших кристаллов. Хотя желтая ровяная соль хорошо растворима в воде и легко выкристаллизовы-ается в виде неплохо ограненных кристаллов, качество этих кристал-ов, как это было хорошо известно еще кристаллографам прошлого ка, весьма низкое. Желтая кровяная соль выделяется среди многих угих известных цианидов своей исключительной неспособностью вать хорошие кристаллы.

В настоящее время мы можем достаточно точно указать причину кого поведения желтой кровяной соли, которая заключается в ее клонности к политипии. Политипия довольно часто наблюдается слоистых кристаллах и обусловлена легким варьированием закона паковки слоев в пределах одного и того же растущего исталлического образования, так как энергия решетки такого обра-вания в основном определяется энергией отдельных слоев и в меньшей епени зависит от закона упаковки.

В некоторых случаях политипия проявляется в виде большого сла отдельных типов структур. Примером может служить политипия карбиде кремния (изучавшаяся в нашей лаборатории Г. С. Ждановым З. В. Минервиной [1]), для которого известно по крайней мере семь зличных типов структур. Другим ярким примером может служить олитипия в желтой кровяной соли. Как показано в нашей другой боте [2], мы выделили несколько политипных структур, принадле-ащих к разным сингониям: моноклинной, ромбической и тетрагональ-й и дали лауэграммы, характерные для этих типов. Таким образом, нтгенографические исследования подтверждают наблюдения Вырубова], установившего с помощью поляризационного микроскопа для исталлов желтой кровяной соли гамму переходов от двухосных одноосным кристаллам. Вырубов указывает на аналогию этих опти-ских явлений с явлениями, наблюдаемыми в кристаллах слюды.

Основным типом желтой кровяной соли является моноклинный ухслойный тип структуры. Тетрагональный тип является четырех-ойным и возникает из основного путем поворота слоев не на 180°, на 90°. Как правило, реальные кристаллические образования могут еть сложную и неправильную слоевую структуру, включая перемен-ю структуру и сверхпериодичность. Эти явления, сами по себе тересные, мы надеемся изучить более подробно в специальном иссле-ванин. В нашей серии работ по структурам явления политипии переменности в кристаллах желтой кровяной соли были фактором шающим. Тем не менее с помощью метода Лауэ удалось выделить

кристаллы с моноклинной симметрией, с помощью которых были правильно определены размеры элементарной ячейки, но истинную пространственную группу удалось определить на кристаллах изоморфной рутениевой соли*, для которых рентгенографические данные указывают на более четкий тип структуры.

Кристаллографические данные

Желтая кровяная соль неоднократно изучалась кристаллографически. В первых исследованиях эти кристаллы были отнесены к тетрагональной сингонии. На основании обстоятельных гониометрических измерений и исследований в поляризованном свете Вырубов установил принадлежность этих кристаллов к моноклинному классу C_{2h} —$2/m$, что было подтверждено другими авторами, в частности, нашими рентгенографическими данными.

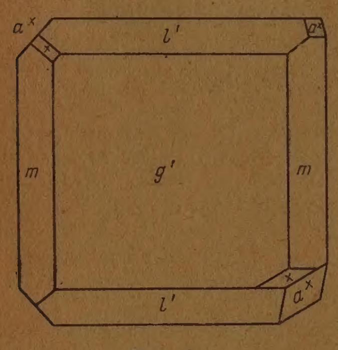


Рис. 1

На рис. 1 изображена идеальная форма с наиболее часто встречаемыми гранями. Габитус кристаллов пластинчатый. Преобладает грань b {010} (псевдотетрагональный базис), хорошо выражены грани m и q (псевдотетрагональная бипирамида). Часто наблюдались грани i и ρ. На одном из кристаллов нами наблюдалась грань j (012), не описанная ранее. Как показало рентгеновское исследование, истинные оси кристалла идут по диагоналям базопинакоида, т. е. повернуты относительно ребер внешнего огранения и кристаллографических осей на $\sim 45°$. Миллеровские индексы габитусных граней в кристаллографической и рентгеновской установке даны в табл. 1. Обращает внимание, что индексы этих граней в рентгеновской установке несколько

Таблица 1

Кристаллографическое описание габитуса кристаллов $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$

Грани	Индексы		Углы с (010) по		
	кристалл.	рентген.	Вырубову	Дюфэ	нашим данным
b	010	010	0°	0°	0°
ρ	101	100	90°	90°	90°
r	101	001	90°	90°	не набл.
i	121	110	59°26'	60°53'	~61°
m	110	111	68°10'	68°31'	~68°,5
q	011	111	68°27'	68°27'	~68°,5

упрощаются. По измерениям Вырубова, $a:b:c_{\text{крист}} = 0{,}3962:1:0{,}4008$; $\beta = 90°33'$; по измерениям Дюфэ [4]: $a:b:c_{\text{крист}} = 0{,}3936:1:0{,}3943$; $\beta = 90°2'$. Вероятно, эта разница вызвана условиями получения кристаллов. Вырубов нашел, что кристаллы желтой кровяной соли получаются более однородными, если вести кристаллизацию из тепло-

* Синтез и кристаллизация $K_4Ru(CN)_6 \cdot 3H_2O$ для данного структурного исследования были произведены научным сотрудником ИОНХ АН СССР Т. Д. Автократовой при любезном содействии проф. А. М. Рубинштейна, за что выражаем им нашу благодарность.

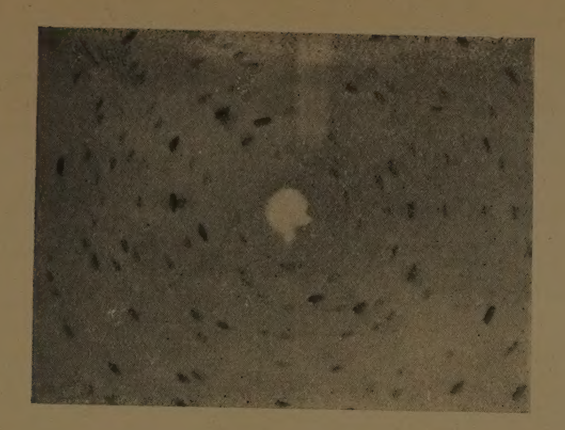


Рис. 2а

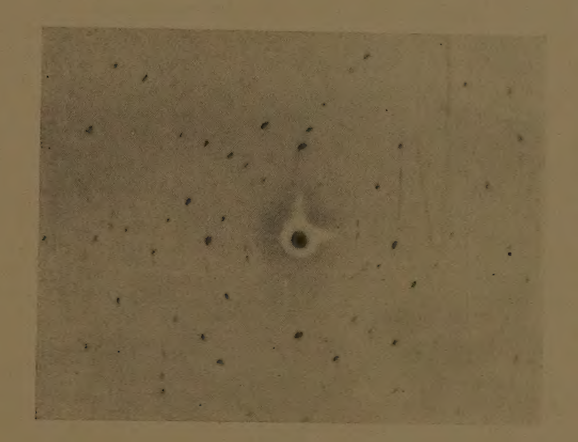


Рис. 2б

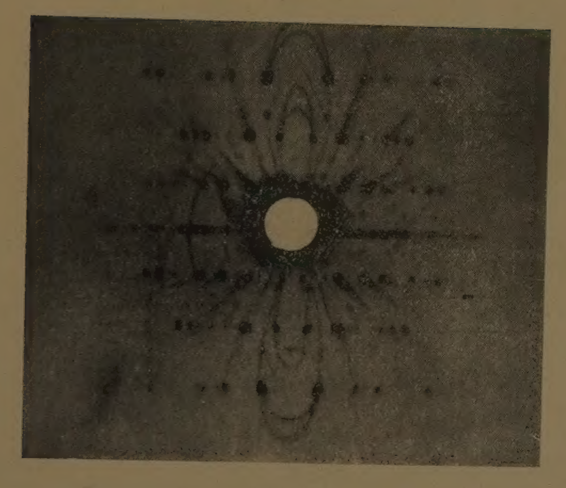


Рис. 3

го раствора в смеси с хромовокислым калием. Дюфэ и мы получали кристаллы желтой кровяной соли из водного раствора путем медленного охлаждения. Наши ориентировочные измерения углов граней i, m, q, при оптической юстировке кристаллов, приближаются к данным Дюфэ. Углы тех же граней, вычисленные из размеров осей элементарной ячейки ~61° и 68°,5, совпадают с опытными.

Дюфэ кристаллографически изучил [4] также кристаллы калиевых цианидов не только железа, но и рутения и осмия. Эти кристаллы были получены из водного раствора и содержат по три молекулы воды, т. е. могут быть описаны общей формулой $K_4Me(CN)_6 \cdot 3H_2O$, где Me = Fe, Ru, Os. Кристаллы имеют очень сходный габитус и близкие углы между гранями, как видно из табл. 2, что указывает на изоморфизм. Кристаллографические отношения осей по Дюфэ также очень близки. Поэтому наряду с рентгенографическим изучением структуры моноклинных кристаллов желтой соли мы исследовали также кристаллы рутениевой соли.

Определение элементарной ячейки

На рис. 2a и 2b приведены лауэграммы по оси [010] желтой кровяной и рутениевой солей, расположение пятен на которых очень сходно. Это обстоятельство подтверждает изоморфизм обоих соединений. Изоморфизм безводных солей железа и рутения типа $K_4Me(CN)_6$ также был установлен нами по дебаеграммам. Для определения элементарной ячейки было получено для кристаллов желтой кровяной соли большое число рентгенограмм вращения и колебания по различным осям.

Таблица 2

Кристаллографические данные для калиевых цианидов железа и рутения (по Дюфэ)

Кристаллографич. индексы граней (h, k, l)	$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ $a:b:c = 0,3931:1:0,3943$ $\beta = 90°02'$		$K_4Ru(CN)_6 \cdot 3H_2O$ $a:b:c = 0,3936:1:0,3948$ $\beta = 90°06'$	
	выч.	набл.	выч.	набл.
(110) : (1$\bar{1}$0)	—	* 42°55′	42°58′	42°58′
(010) : (010)	68°31′	68°29′	—	68°31′
(011) : (010)	68°29′	68°27′	68°28′	68°25′
(121) : (010)	60°53′	60°53′	60°54′	60°58′
(101) : (10$\bar{1}$)	89°54′	89°54,5′	89°40′	89°52′
(101) : (011)	48°53,5′	48°52′	48°55′	48°53′
(101) : (110)	48°48′	48°52′	48°44′	48°54′
(110) : (011)	—	* 82°15′	—	* 82°11′
(110) : (121)	41°05′	41°06′	41°02′	41°02,5′
(011) : ($\bar{1}$01)	48°55,5′	48°55′	49°	48°59,5′
(110) : (101)	—	* 48°49,5′	—	* 48°49′

Рентгенограммы вращения и колебания по оси [010] дали период $b = 16,8$ Å. Первое измерение межплоскостного расстояния (010), сделанное на заре рентгеноанализа Мозели и Дарвиным [5] $d = 8,456$ Å, близко к найденной нами величине. Впоследствии Зигбан [6] в спектрографических исследованиях дал более точное значение: $d = 8,408$ Å. Истинная величина периода b вдвое больше, так как при измерении брэгговских отражений от грани (010) погашение нечетных порядков не могло быть обнаружено.

Для определения координатной сетки в плоскости базиса было сделано много съемок рентгенограмм колебания около различных направлений [mop]. Вдоль кристаллографической оси $z_{кр}$ был найден

период 13,2 Å, съемки же около осей, идущих под углом в 45° (рентгеновские оси x_p и z_p), дали меньшие в $\sqrt{2}$ раз и близкие друг к другу значения периодов около 9,35 Å. Поэтому за истинные оси кристалла были выбраны рентгеновские оси. Приближенно считаем $a=c=9{,}3$Å; $b=16{,}8$Å; $\beta\approx 90°$. Отсюда для отношения осей находим $a:b:c_{\text{рент}} = 0{,}556:1:0{,}556$, что совпадает с кристаллографическим отношением по Дюфэ, если увеличить оси a и $c_{\text{крист}}$ в $\sqrt{2}$ раз: $0{,}394\cdot\sqrt{2}=$ $=0{,}557$.

Принимая плотность кристаллов желтой кровяной соли по литературным данным равной $\sigma=1{,}89$, находим число весовых частиц в элементарной ячейке:

$$Z=\frac{\sigma v}{Mm_{\text{н}}}=\frac{1{,}89\cdot 1470}{422\cdot 1{,}66}=3{,}96\approx 4.$$

Рентгенограммы колебания вокруг осей [102] и [201] показали резкое усиление слоевых линий, кратных 5 (рис. 3). На первых рентгенограммах вращения промежуточные слоевые линии почти не были видны, что приводило к выбору псевдотетрагональной ячейки с ребрами $a'=c'=4{,}2$ Å, которая содержит только часть весовой частицы, содержащую один металлический атом. Съемки по некоторым другим направлениям подтвердили правильность выбранной выше рентгеновской элементарной ячейки и также показали наличие подпериода, равного $^1/_5$ основного периода. Сводка результатов измерений дана в табл. 3.

Таблица 3

Значения периодов I и подпериодов I' направлений [mop]

№	[mop]	I		I'	
		изм.	выч.	изм.	выч.
1	100	9,33	9,35	—	—
2	001	9,41	9,35	—	—
3	101	13,2	13,2	—	—
4	201	21,2	20,9	4,24	4,2
5	103	29,9	29,6	6,0	5,9
6	304	46,8	46,7	9,3	9,2
7	102	21,2	20,9	4,24	4,2

Соответствующая этим данным координатная сетка в плоскости базиса изображена на рис. 4. Объем псевдоячейки в 5 раз меньше объема истинной ячейки, причем для псевдоячейки $\frac{b}{a'}=4$, т. е. эта ячейка по высоте составлена из 4 малых кубов. Обозначая ребро малого куба a', имеем $a=a'\cdot\sqrt{5}$; $b=4a'$, откуда $a:b=\frac{\sqrt{5}}{4}:1=0{,}560:1$; это близко к найденному ранее отношению осей.

Проверочные определения элементарной ячейки, проведенные с кристаллами рутениевой соли, подтвердили результаты, полученные для кристаллов желтой кровяной соли и в первом приближении дали те же размеры основных периодов. Интерференционные пятна для кристаллов рутениевой соли более четки, чем для кристаллов желтой соли, что свидетельствует о большей правильности строения кристаллов рутениевой соли. Кроме того, для кристаллов этой соли ослабление слоевых линий, не кратных 5, хотя и заметно, но не в такой степени,

как для кристаллов желтой кровяной соли. Эта особенность связана с большей рассеивающей способностью атомов рутения, значительно отличающейся от рассеивающей способности калия и цианидных групп.

Определение пространственной группы

Для определения пространственной группы были сняты серии рентгенограмм колебания на излучениях меди и молибдена по оси [010] и [100], а также вайссенбергограммы по всем трем осям с моноклинных кристаллов. Индицирование подтвердило правильность элементарной ячейки и на основании статистики индексов для нескольких сот рефлексов позволило определить законы погасания.

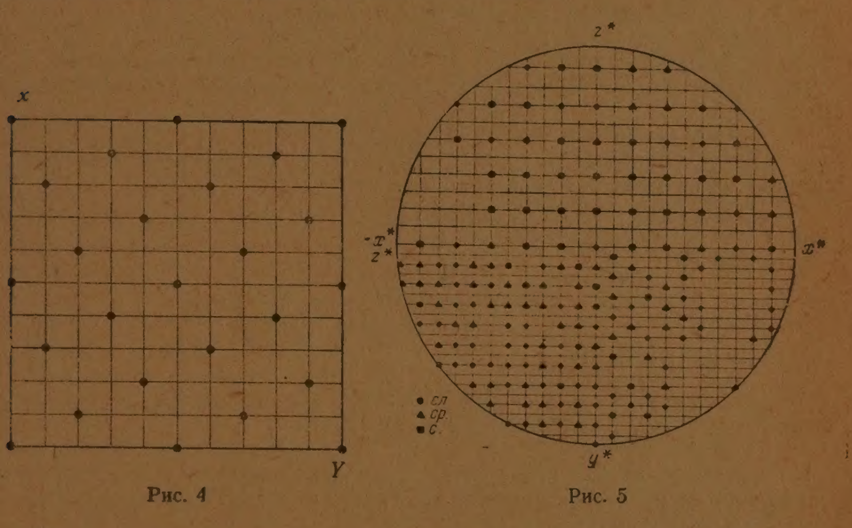


Рис. 4 Рис. 5

На рис. 5 показаны построенные по результатам индицирования рентгенограмм сечения F^2-тела (Г. С. Жданов [8]) координатными плоскостями, на которых видна структура этих плоскостей. В плоскости $h0l$ видны узлы только с четными индексами. В плоскости $hk0$ видны узлы $h+k=2n$ и в плоскости $0kl$ узлы с $k=2n$. В плоскости обратной решетки $1kl$, не изображенной на чертеже, видны узлы с $k=2n+1$, что для рефлексов общего типа hkl дает закон погасания $h+k=2n$. Итак, индицирование рентгенограмм рутениевой соли однозначно приводит к законам погасания

$$hkl - h+k=2n, \quad h0l - h=2n, \quad l=2n,$$
$$0k0 - k=2n,$$

Законы погасания приводят к рентгеновской группе № 7. (В. Поспелов и Г. Жданов [7]). Так как кристаллы желтой кровяной соли обладают, повидимому, центром, то группу C_{2h}^6 — $C2/c$ мы выбираем, как пространственную группу, характеризующую симметрию моноклинных кристаллов рутениевой и желтой кровяной соли.

Псевдорефлексы, наблюдавшиеся на некоторых рентгенограммах желтой кровяной соли, мы объясняем тем, что в этих кристаллах не удалось полностью избавиться от политипии. Вследствие того что в исследованных кристаллах закон чередования слоев был несколько нарушен и направления осей x и z частично наложились, общий закон погасания для hkl частично был нарушен, тогда как для рефлексов типа $h0l$ и $0k0$ законы погасаний не зависят от перестановки индексов

b и l. Поэтому найденная для желтой кровяной соли пространственная группа C_{2h}^5 не является истинной группой моноклинного кристалла, а представляет собой псевдогруппу более сложного кристаллического образования.

Работа по исследованию структур продолжается в части установления координат атомов.

Выводы

1. Рентгеноструктурное исследование политипной желтой кровяной соли $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ производилось на кристаллах основного моноклинного типа. Несмотря на тщательные поиски, не удалось выделить достаточно совершенные моноклинные кристаллы.

2. Кристаллы изоморфной рутениевой соли $K_4Ru(CN)_6 \cdot 3H_2O$ не обнаруживают в заметной форме явления политипии и дают хорошо образованные и достаточно совершенные кристаллы с моноклинной симметрией.

3. Исследования по методу Лауэ, вращения и Вейсенберга подтверждают изоморфизм кристаллов рутениевой соли и основного моноклинного типа желтой кровяной соли.

4. Лауэсимметрия моноклинных кристаллов $C_{2h}-2/m$; элементарные ячейки псевдотетрагональные:

$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$:

$$a=9{,}32 \pm 0{,}03;\ c=9{,}32 \pm 0{,}03;$$
$$b=16{,}84 \pm 0{,}03;\ \beta=90^\circ \pm 5';$$

$K_4Ru(CN)_6 \cdot 3H_2O$:

$$a=9{,}3 \pm 0{,}05;\ c=9{,}3 \pm 0{,}05;$$
$$b=16{,}8 \pm 0{,}05;\ \beta=90^\circ \pm 8'.$$

В элементарной ячейке содержатся 4 весовые частицы. Рентгенографическая плотность соответственно $\rho=1{,}905$ и $\rho=2{,}11$. Пикнометрическая плотность желтой кровяной соли $\rho=1{,}89$.

5. Законы погасания для кристаллов рутениевой соли однозначно дают рентгеновскую группу № 7 $2/mC-/c$ и приводят к пространственной группе C_{2h}^6-C2/c, которая из-за политипии кристаллов желтой кровяной соли была определена для них, как псевдогруппа.

6. Псевдотетрагональность ячейки является необходимым условием, благодаря которому может возникать политипия, из-за нарушения законов упаковки слоев, действительно наблюдаемая в желтой кровяной соли.

Физико-химический институт им. Карпова
Рентгеновская лаборатория
Москва

Поступила
9.IX.1946

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Жданов и З. В. Звонкова, ЖЭТФ 15, 655, 1945; Докл. АН СССР 48, 192, 1945; J. Physics 9, 224, 1945.
2. Г. С. Жданов и В. А. Поспелов, Политипия кристаллов желтой кровяной соли (в печ.).
3. Вырубов, Annales de Chimie, 4 série, vol. XVI, p. 280, 1869.
4. Dufet, Bull. Soc. Fr. d. Min. 18, 95; 190, 377, 1895.
5. H. G. Moseley, C. G. Darwin, Phil. Mag. 26, 210—232, 1024—1034, 1913.
6. M. Siegbahn, Phil. Mag. 37, 601—612, 1919; Ann. d. Phys. 59, 56, 72, 1919.
7. Г. Жданов и В. Поспелов, ЖЭТФ 15, 709—711, 1945.
8. Г. Жданов, ЖЭТФ 15, 703—708, 1945.

Обсуждение результатов

Большая величина дипольного момента сульфохлоридной группы, как и многие другие факты, свидетельствуют о сильной полярности связей, образуемых серой с кислородом и хлором.

Если принять дипольный момент связи S=O равным 2,3 *D* (из дипольных моментов соединений R_2SO, R_2SO_2 и R_2S), интеграл неортогональности равным 0,17 [3], расстояние S—O равным 1,43 Å [4] и оценить полярность этой связи по формуле, предложенной Дяткиной [5] и Уоллом [6], то оказывается, что в S=O представлены: ионная структура на 25%, переходная на 18% и гомеополярная на 57%. Такая же оценка для связи S—Cl дает следующее: если дипольный момент S—Cl равен 1,54 *D* (из дипольного момента SO_2Cl_2), интеграл неортогональности 0,3, расстояние 2,00 Å [4], то ионная структура представлена на 15%, переходная на 25%, гомеополярная на 60%. В соединениях шестивалентной серы, как было показано ранее [3], наиболее энергетически выгодным валентным состоянием, образующим полярные связи, является четырехвалентная; дважды положительно заряженная сера, причем направление валентностей тетраэдрическое. Поэтому в дальнейшем при рассмотрении резонансных структур сульфохлоридной группы с ароматическим радикалом мы не будем рассматривать резонансные структуры самой группы $-SO_2Cl$, считая, что возможные полярные структуры этой группы:

$R_{ал}-\overset{++}{S}(O^-)(O^-)=Cl$; $R_{ал}-\overset{++}{S}(O^-)(=O)\ \ Cl^-$ (две структуры);

$R_{ал}-\overset{+}{S}(O^-)(=O)-Cl$ $R_{ал}-\overset{+}{S}(=O)(=O)\ \ Cl^-$ (две структуры);

уже включены в величину дипольного момента $R_{ал}-SO_2Cl$ (3,86 *D*)

Сопоставляя дипольные моменты первых пяти веществ (табл. 1) можно видеть, что резонанс группы $-SO_2Cl$ с бензольным кольцом дает увеличение момента, по сравнению с моментом $R_{ал}-SO_2Cl$, на 0,7*D*, резонанс с нафталиновым кольцом в положении α дает увеличение момента на 0,9*D* и в положении β на 1,1*D*. Введение группы CH_2 между бензольным кольцом и сульфохлоридной группой нарушает обмен электронов между ними. Дипольный момент бензилсульфохлорида равен дипольному моменту этилсульфохлорида. Поскольку три связи сульфохлоридной группы, расположенные по тетраэдру, не эквивалентны, следует ожидать, что группа $-SO_2Cl$ будет нерегулярной, вектор дипольного момента $-SO_2Cl$ будет составлять угол с осью бензольного кольца.

Если предположить свободное вращение этой группы и по формуле Цана [7] вычислить угол, образуемый вектором $-SO_2Cl$ с осью бензольного кольца, используя экспериментально найденные величины дипольных моментов, то оказывается, что значения углов очень сильно различаются в зависимости от соединения, по дипольному моменту которого вычислялся этот угол. Это обстоятельство приводит к выводу,

что формула Цана к таким соединениям неприменима и, вероятно, сульфохлоридная группа не имеет свободного вращения.

Очевидно, благодаря взаимодействию атомов кислорода и хлора сульфохлоридной группы, с атомами водорода бензольного кольца, она располагается так, чтобы иметь минимум энергии.

Мы рассмотрели три наиболее вероятных варианта расположения атомов кислорода и хлора группы — SO_2Cl по отношению к ближайшим атомам водорода бензольного кольца.

Проекции этих трех конфигураций можно изобразить следующим образом (цифры около атомов указывают номер атома):

$O^{(2)}$, $O^{(3)}$, S, $H^{(1)}$, $H^{(4)}$, $Cl^{(5)}$ — I

$O^{(2)}$, S, $H^{(1)}$, $H^{(4)}$, $Cl^{(3)}$, $O^{(5)}$ — II

$O^{(2)}$, S, $H^{(1)}$, $H^{(4)}$, $O^{(3)}$, $Cl^{(5)}$ — III

Если принять расстояния между атомами: C — S равным 1,90 Å [8]; S = O равным 1,43 Å [4]; S — Cl равным 2,00 Å [4]; $C - C_{бенз.}$ равным 1,42 Å; C — H равным 1,08 Å, углы, образуемые связями атома серы, считать тетраэдрическими и рассчитать расстояния между атомами водорода и атомами сульфохлоридной группы в этих трех вариантах, то получаются следующие результаты:

В первом варианте расстояния таковы:

$$(O_{(2)} - H_{(1)}) = (O_{(3)} - H_{(4)}) = 2{,}88\ Å; \quad (H_{(1)} - Cl_{(5)})) = (H_{(4)} - Cl_{(5)}) = 3{,}96\ Å;$$
$$(O_{(2)} + H_{(4)}) = (O_{(3)} - H_{(1)}) = 4{,}26\ Å.$$

Вторая конфигурация дает следующие расстояния:

$$(H_{(4)} - Cl_{(3)}) = 2{,}71\ Å, \quad (O_{(2)} - H_{(4)}) = (O_{(5)} - H_{(1)}) = 3{,}18\ Å;$$
$$(O_{(2)} - H_{(4)}) = (O_{(5)} - H_{(1)}) = 3{,}97\ Å; \quad (H_{(1)} - Cl_{(3)}) = 4{,}87\ Å.$$

В третьем варианте расположения группы — SO_2Cl расстояния следующие:

$$(O_{(3)} - H_{(4)}) = 2{,}60\ Å; \quad (O_{(2)} - H_{(1)}) = 3{,}18\ Å;$$
$$(O_{(3)} - H_{(1)}) = 4{,}35\ Å; \quad (H_{(1)} - Cl_{(5)}) = 3{,}41\ Å,$$
$$(H_{(4)} - Cl_{(5)}) = 4{,}44\ Å, \quad (O_{(2)} - H_{(4)}) = 3{,}97\ Å.$$

Расстояния в 2,6—3 Å между атомами водорода и атомами кислорода и хлора вполне достаточны для появления значительного взаимодействия и, следовательно, свободное вращение сульфохлоридной группы маловероятно. Для выбора наиболее вероятной конфигурации из приведенных трех вариантов расположения группы — SO_2Cl мы оценили энергию дисперсионного взаимодействия $\varepsilon = k\frac{\alpha_1\alpha_2}{r^6}$ (где α_1 и α_2 — поляризуемость атомов, r — расстояние между ними и k — константа) для каждой конфигурации и получили, что энергия взаимодействия наибольшая в конфигурации II, несколько меньше в III и еще меньше в конфигурации I. Таким образом, оценка межатомных расстояний и энергии дисперсионного взаимодействия позволяет сделать вывод, что в ароматических сульфохлоридах сульфохлоридная группа не имеет свободного вращения и дипольный вектор этой группы по всей вероятности расположен в плоскости бензольного кольца, составляя небольшой угол. Величину угла по дипольным данным оценить довольно трудно, так как в большинстве соединений вследствие резонанса изменяются моменты составляющих групп.

Однако величины дипольных моментов р-толуолсульфохлорида, m-нитробензолсульфохлорида и р-нитротолуол-о-сульфохлорида, т. е. таких соединений, в которых резонансный эффект играет незначительную роль, указывает на то, что угол этот невелик.

По дипольному моменту р-толуолсульфохлорида угол близок к 0°, по дипольному моменту m-нитробензолсульфохлорида он равен 3—5°, дипольный момент р-нитротолуол-о-сульфохлорида без учета орто-эффекта дает угол $\sim 5°$.

В случае α-нафталинсульфохлорида расстояния между атомами кислорода и хлора и атомом водорода в положении 2 нафталинового кольца такие же, как и в бензолсульфохлориде. Расстояния от атома водорода в положении 8 значительно меньше.

Так, например, в конфигурации

O, Cl, H, S, O

когда одна из связей S=O расположена в плоскости нафталинового кольца, расстояние между атомом водорода (в положение 8) и ближайшим атомом кислорода равно 1,7 Å. Такая же конфигурация для связи S—Cl дает расстояние между водородом и хлором, равное 1,6 Å. Если сульфохлоридная группа расположена так, что оба атома кислорода находятся на одинаковом расстоянии от атома водорода (в положении 8), то эти расстояния равны 2,5 Å.

Следовательно, в α-нафталинсульфохлориде взаимодействие между атомами сульфохлоридной группы и атомами водорода нафталинового ядра будет несколько иным, по сравнению с бензолсульфохлоридом. Расположение сульфохлоридной группы также может быть отличным. На расстоянии в 1,6—1,7 Å между атомами водорода и кислорода или водорода и хлора, кроме дисперсионного взаимодействия, может проявиться водородная связь и такое расположение может быть энергетически более выгодным. В таких конфигурациях вектор $-SO_2Cl$ будет составлять угол с плоскостью кольца. Этим можно объяснить наличие дипольного момента (1,55*D*) у 1,5-нафталиндисульфохлорида. Что касается дипольных моментов р-галоидозамещенных бензосульфохлорида, то все они немного выше, чем им полагается быть по векторной сумме. Отклонения от векторной аддитивности такого же порядка, как и у р-галоидозамещенных нитробензола, ход отклонения симбатен электроотрицательности галоидов, т. е. отклонения растут от хлора к иоду.

Большая величина дипольного момента дифенилсульфид-4-4′-дисульфохлорида (4,64 *D*) указывает на то, что в этом соединении сильно представлена цис-конфигурация

S — S, ClO_2S, SO_2Cl

Если принять угол ∠CSS равным 107° [9], момент связи Ph—S равным 1,36 *D* и угол вектора $-SO_2Cl$ (4,53*D*) с бензольным кольцом

зным 0, то дипольный момент цис-конфигурации оказывается рав-м 6,06 D. Для транс-конфигурации он должен быть близок 0.

Дипольный момент α-нафталинсульфобромида (4,9 D), как и следо-ло ожидать, мало отличается от дипольного момента α-нафталин-льфохлорида (4,76 D).

Описание измерений

Вещества, использованные в работе, приготовлялись и очищались следующим разом.

Бензол, употребляемый в качестве растворителя, тщательно освобождался от вся-примесей по методике, описанной ранее [1]. Сохранялся в запаянных ампулах костью 47 см³.

Бензолсульфохлорид $C_6H_5SO_2Cl$ (Кальбаум) подвергался двухкратной перегонке акууме; бралась средняя фракция. Рефракция полученного продукта, измеренная 25° на рефрактометре типа Пульфриха, для D-линии Na оказалась равной 77 см³.

Бензилсульфохлорид $C_6H_5CH_2SO_2Cl$ (Кальбаум) перекристаллизовывался два а из бензола; температура плавления 92° (исправл.).

Этилсульфохлорид $C_2H_5SO_2Cl$ синтезировался по методу Джонсона и Дугласа [10], двергался трехкратной перегонке в вакууме; отбиралась фракция, кипящая при 5—72° при давлении 20 мм.

α-Нафталинсульфохлорид α-$C_{10}H_7SO_2Cl$ (Кальбаум) перекристаллизовывался три за из петролейного эфира; температура плавления 68° (исправл.)

β-Нафталинсульфохлорид β — $C_{10}H_7SO_2Cl$ (Кальбаум) несколько раз перекри-ллизовывался из петролейного эфира до постоянной точки плавления 76° справл.).

p-Толуолсульфохлорид p-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ (Кальбаум) дважды перекристаллизо-вался из петролейного эфира; точка плавления 69° (исправл.).

p-Хлорбензолсульфохлорид p-$ClC_6H_4SO_2Cl$ синтезирован по методу Отто и Брум-р [11], очищен трехкратной перекристаллизацией из эфира; температура плавле-я 53°.

p-Бромбензолсульфохлорид p-$BrC_6H_4SO_2Cl$ синтезирован по методу Хюбнера Альсберга [12], очищен многократной перекристаллизацией из эфира; температура авления 76°.

p-Иодбензолсульфохлорид p-$JC_6H_4SO_2Cl$ синтезирован по методу Лангмюра [13], ищен многократной перекристаллизацией из эфира; температура плавления 83,5°.

m-Нитробензолсульфохлорид m-$NO_2C_6H_4SO_2Cl$ (Кальбаум) дважды перекристал-зован из петролейного эфира; температура плавления 64° (исправл.).

m-Сульфохлорбензойная кислота m-$COOHC_6H_4SO_2Cl$ (технический продукт) двергался многократной перекристаллизации из эфира до постоянной температуры авления 134° (исправл.).

p-Нитротолуол-о-сульфохлорид p-$NO_2C_6H_3$-o-CH_3SO_2Cl (Кальбаум) перекри-ллизован дважды из эфира; температура плавления 44,5° (исправл.).

1,5-Нафталиндисульфохлорид 1,5-$C_{10}H_6(SO_2Cl)_2$ (технический препарат) под-огался тщательной очистке путем многократной перекристаллизации из бензола; мпература плавления 184° (исправл.).

Дифенилдисульфид-4-4'-дисульфохлорид $(-SC_6H_4SO_2Cl)_2$ синтезирован по ме-ду Цинке и Фронеберга [14], очищен путем многократной перекристаллизации из етона; температура плавления 146° (исправл.).

α-Нафталинсульфобромид α-$C_{10}H_7SO_2Br$ синтезирован по методу Отто, Розинга Грегера [15], дважды перекристаллизован из смеси бензола и петролейного эфира; мпература плавления 95°.

Результаты измерения поляризации веществ приведены в табл. 2—16. В таблицах иняты следующие обозначения: c — концентрация исследуемого вещества, выражен-я в молярных процентах; ε — диэлектрическая постоянная раствора, d — плот-сть раствора; P_∞ — молекулярная поляризация вещества, экстраполированная бесконечное разведение (экстраполяция и расчеты P_∞ производилась по формуле дестранда [16].

Вычисление рефракции по аддитивной схеме для серусодержащих единений довольно затруднительно. Как показано в работах Штре-ра и Шпиталера [17] и других авторов [18], рефракция атома серы вольно сильно зависит от валентного состояния, в котором она нахо-тся в данном соединении. Кроме того, вследствие резонанса в соеди-ниях, содержащих такие связи, как S=O, S—Cl и S-фенильное льцо, возможна экзальтация рефракции.

Молекулярная рефракция некоторых сульфохлоридов (1, 5, 6, 7, 8, и 14 табл. 1) была измерена на рефрактометре типа Пульфриха

Таблица 2

Бензолсульфохлорид

c	ε	d
0	2,2714	0,86932
0,309	2,3607	0,87160
0,444	2,4000	0,87254
0,582	2,4397	0,87354
0,770	2.4933	0,87489
0,951	2,5468	0,87624

$P_\infty = 465,3$

Таблица 3

Бензилсульфохлорид

d	ε	b
0	2,2714	0,87284
0,114	2,2958	0,87368
0,293	2,3330	0,87502
0,427	2,3615	0,87597
0,591	2,3966	0,87720
0,817	2,4435	0,87902

$P_\infty = 353,0$

Таблица 4

Этилсульфохлорид

c	ε	d
0	2,2714	0,87294
0,175	2,3069	0,87333
0,570	2,3890	0,87582
0,868	2,4521	0,87731
1,208	2,5228	0,87912
1,527	2,5883	0,88077

$P_\infty = 333,6$

Таблица 5

α-Нафталинсульфохлорид

c	ε	d
0	2,2714	0,87294
0,044	2,2865	0,87334
0,129	2,3129	0,87422
0,206	2,3377	0,87491
0,269	2,3598	0,87550
0,327	2,3778	0,87606

$P_\infty = 526,6$

Таблица 6

β-Нафталинсульфохлорид

c	ε	d
0	2,2714	0,8698
0,251	2,3598	0,8723
0,424	2,4218	0,8740
0,493	2,4461	0,8746
0,666	2,5143	0,8763
0,937	2,6036	0,8791

$P_\infty = 567,4$

Таблица 7

p-Толуолсульфохлорид

c	ε	d
0	2,2714	0,8698
0,266	2,3666	0,8716
0,338	2,3917	0,8723
0,444	2,4292	0,8731
0,477	2,4398	0,8734
1,078	2,6527	0,8776

$P_\infty = 562,3$

Таблица 8

p-Хлорбензолсульфохлорид

c	ε	d
0	2,2714	0,87264
0,112	2,2887	0,87374
0,252	2,3078	0,87514
0,399	2,3299	0,87664
0,546	2,3522	0,87797
0,698	2,3722	0,87955
0,978	2,4148	0,88224

$P_\infty = 258,0$

Таблица 9

p-Бромбензолсульфохлорид

c	ε	d
0	2,2714	0,87269
0,167	2,2978	0,87504
0,266	2,3151	0,87652
0,391	2,3342	0,87792
0,481	2,3465	0,87952
0,706	2,3816	0,88278
0,924	2,4138	0,88607

$P_\infty = 276,3$

Таблица 10

p-Иодбензолсульфохлорид

c	ε	d
0	2,2714	0,87274
0,122	2,2937	0,87502
0,282	2,3228	0,87811
0,379	2,3402	0,88003
0,525	2,3667	0,88281
0,648	2,3893	0,88516
0,808	2,4187	0,88820

$P_{\infty} = 312,4$

Таблица 11

m-Нитробензолсульфохлорид

c	ε	d
0	2,2714	0,86980
0,206	2,3212	0,87233
0,501	2,3907	0,87534
0,809	2,4646	0,87890
1,068	2,5288	0,88184

$P_{\infty} = 393,5$

Таблица 12

m-Сульфохлорбензойная кислота

c	ε	d
0	2,2714	0,86931
0,108	2,2942	0,87048
0,266	2,3262	0,87216
0,460	2,3644	0,87411
0,576	2,3879	0,87539

$P_{\infty} = 351,8$

Таблица 13

p-Нитротолуол-o-сульфохлорид

c	ε	d
0	2,2714	0,86943
0,112	2,3068	0,87061
0,192	2,3342	0,87141
0,293	2,3675	0,87248
0,384	2,3978	0,87342

$P_{\infty} = 533,9$

Таблица 14

1,5-Нафталиндисульфохлорид

c	ε	d
0	2,2714	0,86953
0,074	2,2749	0,87074
0,181	2,2784	0,87261
0,288	2,2843	0,87436
0,382	2,2884	0,87600
0,513	2,2941	0,87823
0,676	2,3017	0,88104

$P_{\infty} = 124,5$

Таблица 15

Дифенилдисульфид-4-4'-дильсуфохлорид

c	ε	d
0	2,2714	0,87291
0,076	2,2962	0,87450
0,134	2,3148	0,87567
0,213	2,3383	0,87741
0,286	2,3625	0,87890
0,354	2,3844	0,88041

$P_{\infty} = 546,8$

Таблица 16

α-Нафталинсульфобромид

c	ε	d
0	2,2714	0,87283
0,032	2,2823	0,87323
0,086	2,3018	0,87402
0,177	2,3334	0,87530
0,266	2,3651	0,87663
0,371	2,4018	0,87804
0,477	2,4390	0,87954

$P_{\infty} = 565,4$

при 25° в бензольном растворе (за исключением бензосульфохлорида); причем рефракция измерялась для различных длин волн: 6707,9 Å (Li), 5896 Å (Na); 5460 Å ($Hg_{зел}$) и 4358 Å ($Hg_{сине-фиол}$) и экстраполировалась на бесконечную длину волны.

Для каждого соединения брались растворы нескольких (3—4) различных концентраций и определялся коэффициент преломления n раствора для каждой длины волны.

Как правило, концентрации растворов не превышали 1,5—2 молярных процентов. Вычисление рефракции по правилу смешения для растворов таких маленьких концентраций приводит к большим погрешностям и дает сильный разброс точек. Поэтому молекулярная рефракция R вещества при бесконечном разведении для каждой спектральной линии вычислялась по формуле, аналогичной формуле Хедестранда [16]. Для этого квадраты коэффициентов преломления (n^2) наносились на график против концентрации раствора (c), определялся тангенс угла наклона (α) прямых ($n^2 - c$). Величины β-тангенс угла наклона прямых плотность — концентрация ($d - c$) брались из измерения плотности растворов при определении диэлектрической постоянной. Экстраполяция к бесконечно длинным волнам велась по одночленной формуле Друде—Фойхта [19]. Экспериментальные величины $1/R$ для каждой спектральной линии наносились на график против квадрата частоты света (ν^2); как правило, точки довольно хорошо ложились на прямую и экстраполяцией получали $1/R$ при $\nu = 0$. Результаты измерений и экстраполяции приведены в табл. 17—22.

Таблица 17

β-Нафталинсульфохлорид

c	n (Li)	n (Na)	n ($Hg_{зел}$)	n ($Hg_{с-ф}$)
0,334	1,49253	1,49815	1,50219	1,51967
0,496	1,49290	1,49853	1,50266	1,52024
1,372	1,49534	1,50096	1,50508	1,52338
R	58,48	59,10	59,67	61,43

$$R_{(\nu=0)} = 56,50$$

Рефракция бензосульфохлорида была измерена при 25° $n_{Na} = 1,54855$; $n_{Hg_ж} = 1,54957$; $n_{Hg_{зел}} = 1,55315$. Плотность при 25° была принята равной 1,3766 [20]; отсюда значения рефракции следующие:

$$R_D = 40,77; \quad R_{Hg_ж} = 40,83; \quad R_{Hg_{зел}} = 41,05.$$

Рефракция этилсульфохлорида была вычислена по литературным данным:

$$n_D^{25} = 1,4507 \ [21] \quad и \quad d^{22,5} = 1,357 \ [22];$$

отсюда

$$R_D = 25,50.$$

Молекулярная рефракция остальных соединений вычислялась по аддитивной схеме с учетом экспериментально найденной величины рефракции для группы $Ph - SO_2Cl$.

Данных по атомной поляризации серусодержащих соединений в литературе довольно мало. Куп и Сэттон [23] измерили атомную поляризацию SO_2Cl_2; она оказалась равной 4,1—5,7 см³.

Таблица 18

p-Толуолсульфохлорид

c	n (Li)	n (Na)	n ($Hg_{зел}$)	n ($Hg_{с\text{-}ф}$)
0,396	1,49206	1,49731	1,50126	1,51875
0,943	1,49262	1,49787	1,50191	1,51940
1,517	1,49318	1,49844	1,50247	1,51996
1,941	1,49347	1,49872	1,50275	1,52014
R	45,75	46,17	46,64	47,94

$R_{(\nu=0)} = 44,25$

Таблица 19

p-Хлорбензолсульфохлорид

c	n (Li)	n (Na)	n ($Hg_{зел}$)	n ($Hg_{с\text{-}ф}$)
0,578	1,49215	1,49759	1,50172	1,51922
1,211	1,49290	1,49835	1,50210	1,51978
1,466	1,49319	1,49872	1,50266	1,52014
2,133	1,49404	1,49947	1,50350	1,52089
R	46,38	46,68	46,95	47,77

$R_{(\nu=0)} = 45,45$

Таблица 20

p-Бромбензолсульфохлорид

c	n (Li)	n (Na)	n ($Hg_{зел}$)	n ($Hg_{с\text{-}ф}$)
0,391	1,49206	1,49759	1,50145	1,51904
0,704	1,49290	1,49815	1,50219	1,51967
1,069	1,49347	[illegible]	1,50275	1,52024
1,406	1,49413	1,49938	1,50341	1,52107
R	50,51	51,02	51,55	53,08

$R_{(\nu=0)} = 48,73$

Таблица 21

p-Иодбензолсульфохлорид

c	n (Li)	n (Na)	n ($Hg_{зел}$)	n ($Hg_{с\text{-}ф}$)
0,213	1,49215	1,49778	1,50181	1,51932
0,415	1,49271	1,49825	1,50210	1,51968
0,473	1,49299	1,49844	1,50247	1,51986
0,863	1,49384	1,49919	1,50322	1,52089
R	54,47	55,07	55,68	57,47

$R_{(\nu=0)} = 52,47$

Таблица 22

Дифенилдисульфид-4-4′-дисульфохлорид

c	n (Li)	n (Na)	n ($Hg_{зел}$)	n ($Hg_{с\text{-}ф}$)
0,376	—	1,49966	1,50388	1,52171
0,660	—	1,50115	1,50536	1,52336
0,859	—	1,50244	1,50676	1,52493
1,242	—	1,50457	1,50897	1,52738
R	—	101,42	103,48	108,64

$$R_{(\nu=0)} = 94,34$$

Если принять атомную поляризацию бензола равной 1—2 см³, то атомная поляризация соединений типа бензосульфохлорида будет иметь величину порядка 5—7 см³.

Однако ввиду того, что почти все измеряемые нами дипольные моменты имеют довольно большую величину (3—5 D), учет атомной поляризации изменяет величину дипольного момента всего лишь на 0,01—0,02D. Кроме того, частично (на 1,5—2,5 см³) эта величина компенсируется за счет того, что мы берем значение рефракции для D-линии натрия, а не для бесконечно длинной волны. Поэтому при вычислении дипольных моментов атомная поляризация не учитывалась.

Величины дипольных моментов некоторых веществ были опубликованы [24] в предварительном сообщении (именно 1, 5, 6, 10, 11, 12 и 13 табл. 1) без обсуждения результатов. Незначительные изменения в величинах дипольных моментов, приводимых в табл. 1 и ранее опубликованными, объясняются некоторыми изменениями в величинах P_E. Ранее мы пользовались величинами рефракции, вычисленными по аддитивной схеме из атомных рефракций.

В табл. 1 приведены значения P_E для соединений 1, 3, 5, 6, 7, 8, 9 и 14 — найденные экспериментально R_D; для соединений 10, 11, 12, 13 и 15 — вычисленные R_D по аддитивной схеме с учетом экспериментальной величины рефракции Ph — SO_2Cl.

Дипольные моменты бензолсульфохлорида, *p*-толуолсульфохлорида и *p*-бромсульфохлорида были измерены ранее Мартином и Партингтоном [25] в бензоле при 20° и оказались соответственно равными 4,47; 5,01 и 3,23D.

В данной работе дипольные моменты этих соединений измерены вновь и найдены, как указывается в табл. 1, несколько иные значения.

Выражаю благодарность проф. Я. К. Сыркину за ценные советы и участие в обсуждении полученных результатов.

Выводы

Измерены дипольные моменты бензол-, бензил-, этил-, α-нафталин-, β-нафталин-, *p*-толуол-, *p*-хлорбензол, *p*-бромбензол-, *p*-иодбензол-, *m*-нитробензолсульфохлоридов, *m*-сульфохлорбензойной кислоты, *p*-нитротолуол-о-сульфохлорида; 1,5-нафталиндисульфохлорида, дифенилдисульфид-4-4′-дисульфохлорида и α-нафталинсульфобромида в бензоле при 25°. Результаты приведены в табл. 1.

Измерены рефракции β-нафталинсульфохлорида, *p*-толуолсульфохлорида, *p*-хлорбензолсульфохлорида, *p*-бромбензолсульфохлорида, *p*-иодбензолсульфохлорида и бензолсульфохлорида при различных длинах волн (см. табл. 1 и 17—22).

На основании экспериментальных и расчетных данных сделаны некоторые выводы о роли резонансных структур в состоянии молекул, о положении сульфохлоридной группы в ароматических и нафталиновых производных, о сильном торможении свободного вращения сульфохлоридной группы и других структурных вопросах.

Физико-химический институт им. Карпова
Лаборатория строения вещества
Москва

Поступила
31. X. 1946

ЛИТЕРАТУРА

1. Васильев и Сыркин, Acta physicochimica URSS 6, 639, 1937.
2. Васильев, Диссертация «Методика и результаты измерений дипольных моментов», Москва, 1943.
3. Гурьянова, Журн. физ. хим. 17, 65, 1943; Acta physicochimica URSS 16, 181, 1942.
4. Palmer, J. A. C. S. 60, 2360, 1938.
5. Дяткина, Журн. физ. хим. 14, 1589, 1940; Acta physicochimica 13, 639, 1940.
6. Wall, J. A. C. S. 62, 800, 1940.
7. Zahn, Phys. Z. 33, 400, 1932.
8. Lister a. Sutton, Trans. Farad. Soc. 35, 495, 1930.
9. Stevenson a. Beach, J. A. C. S. 60, 2872, 1938.
10. Johnson and Douglas, J. A. C. S. 61, 2548, 1939.
11. Otto u. Brummer, (A) 143, 102.
12. Hübner u. Alsberg (A) 156, 326.
13. Langmuir, Ber. 28, 91.
14. Zincke u. Frohneberg., Ber. 42, 2722, 1909.
15. Otto, Rössing u. Tröger, J. Pr. Chem. 479, 94, 1893.
16. Hödestrand, Z. Phys. Chem. (B) 2, 429, 1929.
17. Strecker u. Spitaler, Ber. 59, 1754, 1926.
18. Spacu u. Popper. Z. Phys. Chem. (A) 184, 367, 1939.
19. Handb. der Physik, 20, 511.
20. Beilsteines. Handb. XI, 35.
21. Johnson u. Spraque, J. A. C. S. 58, 1348, 1936.
22. Beilsteines, Handb. org. Chem., IV, 6.
23. Coop u. Sutton, Trans. Farad. Soc., 505, 1939.
24. Гурьянова, Журн. физ. хим. 15, 142, 1941; Acta physicochimica 14, 154, 1941.
25. Martin a. Partington, J. Chem. Soc., 1182, 1935.

ОБ ОДНОМ ВОЗМОЖНОМ МЕХАНИЗМЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АДСОРБИРОВАННЫХ АТОМОВ

А. Х. Брегер и А. А. Жуховицкий

I

При активированной адсорбции часто имеет место логарифмическая изотерма [1, 2], что связано с фактом линейной зависимости теплоты адсорбции от степени заполнения поверхности катализатора адсорбированными атомами. Уменьшение теплоты адсорбции с заполнением объясняют либо неоднородностью поверхности адсорбента, либо наличием отталкивания между адсорбированными атомами [2]. Ряд фактов свидетельствует против первого объяснен . Особенно убедительным нам кажется сохранение упомянутых зависимостей для случая объемного растворения водорода в β-фазе системы палладий — водород [3], где трудно представить наличие неоднородности.

Основное возражение, выдвигавшееся против представления об отталкивательных силах сводилось к тому, что для объяснения наблюдаемых соотношений отталкивательные силы должны действовать на больших расстояниях. Теория отталкивания активированно адсорбированных атомов, данная Горнути [4], привела к экспоненциальной зависимости энергии от расстояния и не могла объяснить экспериментальные данные, относящиеся к этой области явлений.

Рассматриваемый вопрос имеет значение для ряда разделов физической химии.

В данной работе показана принципиальная возможность существования отталкивательных сил, действующих на больших расстояниях. Основная физическая идея приводимых ниже расчетов сводится к следующему.

Адсорбированные атомы изменяют характер движения электронов адсорбента — повышают их энергию. Это проявляется в опыте как отталкивание адсорбированных атомов друг от друга. Аналогом этого явления, показывающим, в частности, что могут существовать отталкивательные силы, действующие на большом расстоянии, является ориентирующее действие различных заместителей в ароматических соединениях. Известно, что благодаря волновым свойствам электронов такое воздействие одного заместителя на другой может происходить даже в том случае, когда расстояние между атомами весьма велико.

Взаимодействие адсорбированных атомов на поверхности можно рассматривать, как распространение на этот случай механизма ориентирующего действия заместителей.

Наиболее очевидна возможность такого представления для случая активированной адсорбции на графите. Плоскость базиса графита можно рассматривать, как многоатомный ароматический углеводород, и вполне естественным является представление о возможности ориентирующего действия, которое в этом случае будет проявляться как зависимость теплоты адсорбции от степени заполнения поверхности адсорбента. Помимо адсорбции, это явление должно проявляться также и в различных топохимических реакциях. Так, вопрос о том, как должен выгорать или гидрироваться уголь (графит), непосредственно связан с рассматриваемой проблемой.

Точный количественный расчет рассматриваемого явления весьма труден. Однако принципиальная возможность существования отталкивательных сил, действующих на больших расстояниях, может быть показана на основе приближенного рассмотрения упрощенных моделей.

Мы дадим в настоящей работе два варианта полуколичественной трактовки вопроса на основе рассмотрения моделей металла Зоммерфельда и Блоха—Гюккеля.

II

Будем рассматривать электроны в адсорбенте как зоммерфельдовский электронный газ. В том месте адсорбента, где произойдет адсорбция атома (в объеме или на поверхности), электрон атома адсорбента свяжется с адсорбированным атомом и, следовательно, не будет участвовать в движении остальных электронов газа адсорбента. Эти электроны не смогут проходить через место, где осуществилась адсорбция (химическая связь). Таким образом, возникает область, в которой вероятность пребывания всех электронов адсорбента должна быть равна нулю, т. е. возникает узловая поверхность или узловой объем. Наличие узла в соответствии с общими законами теории колебаний поднимет энергию всех электронов адсорбента. Адсорбция двух атомов будет означать наличие двух узлов.

Повышение энергии «невыключенных» электронов зависит от расстояния между адсорбированными атомами и будет, очевидно, уменьшаться с увеличением этого расстояния. Внешне это будет проявляться как отталкивание адсорбированных атомов друг от друга. Такое представление с «выключенными» электронами адсорбента отвечает предположению, что энергия связи атома адсорбированного вещества с адсорбентом велика сравнительно с энергией связи, имеющейся между атомами адсорбента.

Наиболее просто рассматриваемое явление можно понять на одномерной модели, хотя здесь физическая природа явления несколько отлична от плоского или объемного случая, так как наличие адсорбированного атома разделяет цепочку на части, что приводит к преувеличению количественной оценки эффекта.

Для линейной цепочки, состоящей из N электронов, в рамках теории Зоммерфельда энергетический спектр определяется по уравнению

$$E_n = \frac{\alpha}{N^2} n^2, \qquad (1)$$

где E_n — кинетическая энергия электрона, находящегося на n-м уровне; $\alpha = \frac{h^2}{8m\Delta^2}$; h — постоянная Планка; $\Delta = \frac{a}{N}$, a — длина цепочки, m — масса электрона.

Кинетическая энергия электронного газа в такой цепочке может быть вычислена (с учетом принципа Паули) из соотношения

$$E_N = 2\sum_{n=1}^{n/2} E_n = \frac{\alpha}{12} N + \frac{\alpha}{4} + \frac{\alpha}{6N} \quad (N \text{ — четное}). \qquad (2)$$

Первый член уравнения (2), пропорциональный числу электронов, передает их кинетическую энергию. Второй член, как было указано ранее [5], определяет энергию, обусловленную наличием концов цепочки (поверхностное натяжение). Нетрудно видеть, что третий член отвечает наличию отталкивания между адсорбированными атомами.

Действительно, пусть на рассматриваемой цепочке адсорбируются два атома на расстоянии x атомов друг от друга. Тогда легко показать, что разница между кинетической энергией всех электронов цепочки (кроме двух) для расстояний между адсорбированными атомами x и бесконечность составляет $\frac{a}{6x}$. Это выражение передает энергию отталкивания между двумя адсорбированными атомами, находящимися на расстоянии x атомов друг от друга. Эта энергия обратно пропорциональна первой степени расстояния.

Разумеется, линейную модель металла следует рассматривать не более как чрезвычайно грубую иллюстрацию.

При проведении аналогичного расчета для двухмерной или объемной задачи возникают значительные математические трудности. Необходимо найти решение уравнения Шредингера для тела, имеющего запрещенные для электронов области, и произвести суммирование энергии всех электронов для различных расстояний между этими областями.

Для решения этой задачи нам не удалось найти рационального приближенного метода. Эта математическая задача была по нашей просьбе решена И. Е. Таммом, который любезно разрешил нам изложить в данной статье основные принципы и результаты решения.

Расчет произведен в духе теории возмущений. К невозмущенной функции, отвечающей отсутствию «узлового» пространства, добавляется член, приводящий к тому, что функция хотя и удовлетворяет попрежнему уравнению Шредингера, но обращается в нуль в точке закрепления.

Для объемной задачи и одного закрепления, функция запишется в виде

$$\psi(\vec{R}) = \psi_0(\vec{R}) - \psi_{01}\frac{a}{|\vec{R}-\vec{R}_1|}\cdot\frac{\cos k|\vec{R}-\vec{R}_1|}{\cos ka}; \quad (3)$$

здесь ψ_0 — решение невозмущенного уравнения Шредингера; ψ_{01} — значение функции ψ_0 в точке закрепления; a — радиус закрепленной сферы; R_1 и R — радиусы-векторы точки закрепления и точки, в которой задается $\psi(R)$.

Легко видеть, что функция (3) обладает указанными выше свойствами. Следует заметить, что $\psi(R)$, в отличие от $\psi_0(R)$, не равна нулю на границе рассматриваемого объема. Однако если расстояние центра узловой области от границы велико по сравнению с ее размерами, то разность $\psi(R) - \psi_0(R)$ на этой границе мала и рассматриваемое приближение оказывается достаточным.

При наличии двух закреплений в объеме функция запишется так:

$$\psi = \psi_0 + \psi' + \psi'' + \psi''', \quad (4)$$

где

$$\psi' = -\frac{\psi_{01}\, a\cdot\cos k|\vec{R}_1 - \vec{R}|}{|\vec{R}-\vec{R}_1|\cos ka} - \frac{\psi_{02}a}{|\vec{R}-\vec{R}_2|}\cdot\frac{\cos k|\vec{R}_2-\vec{R}|}{\cos ka}$$

$$\psi'' = \frac{\psi_{01}}{R_{12}}\cos kR_{12}\left(\frac{a}{\cos ka}\right)^2\cdot\frac{\cos k|\vec{R}_2-\vec{R}|}{|\vec{R}-\vec{R}_2|} +$$

$$+\frac{\psi_{02}\cdot\cos kR_{12}}{R_{12}}\left(\frac{a}{\cos ka}\right)^2\frac{\cos k|\vec{R}_1-\vec{R}|}{|\vec{R}-\vec{R}_1|}$$

$$\psi' = -\frac{\psi_{01}(\cos kR_{12})^2}{R_{12}^2}\cdot\left(\frac{a}{\cos ka}\right)^3\frac{\cos k|\vec{R}_1-\vec{R}|}{|\vec{R}-\vec{R}_1|} -$$

$$-\psi_{02}\left(\frac{\cos kR_{12}}{R_{12}}\right)^2\left(\frac{a}{\cos ka}\right)^3\frac{\cos k|\vec{R}_2-\vec{R}|}{|\vec{R}-\vec{R}_2|};$$

R_{12} — расстояние между центрами двух закреплений.

Вычисление энергии, отвечающей этим возможным функциям, и соответствующее суммирование дает следующие выражения для энергии отталкивания, δE двух адсорбированных атомов:

для объемного случая

$$\delta E = \frac{2\pi a^3\rho}{R_{12}^2}, \tag{5}$$

для поверхности

$$\delta E = \frac{\pi k_0}{2R_{12}\ln^3\left(\frac{1}{0{,}89\,ak_0}\right)}; \tag{6}$$

здесь ρ — объемная плотность электронов, $k_0=\sqrt{2\pi\sigma}$, σ — поверхностная плотность электронов.

Уравнения (5) и (6)* показывают, что отталкивательные силы весьма медленно убывают с расстоянием: для объемного случая обратно пропорционально квадрату расстояния, а для поверхности обратно пропорционально первой степени расстояния. Оценка абсолютной величины энергии отталкивания для рассматриваемых двух случаев дает для расстояния между адсорбированными атомами 20 Å (примерно десять междуатомных расстояний) величины порядка $\sim 0{,}01$ eV для объема и 0,08 eV, для поверхности.

Таким образом, этот расчет также указывает на принципиальную возможность существования эффекта рассматриваемого нами типа.

Отметим, что уравнение (6) не соответствует реальному случаю адсорбции на плоской поверхности, так как для этого случая следовало бы решить задачу для полупространства. Уравнение (6) отвечает идеализированному случаю двумерного адсорбента и может рассматриваться лишь как приближение для описания адсорбции на слоистых решетках.

Выражение для объемного случая (уравнение (5)) при достаточно низких температурах, когда адсорбированные атомы образуют объемную решетку, дает для зависимости дифференциальной теплоты адсорбции от заполнения следующее выражение:

$$Q = Q_0 - k\cdot z^{2/3},$$

где Q_0 и k — постоянные; z — число адсорбированных атомов в единице объема.

III

Рассмотрение наличия отталкивательных сил в рамках теории Гюккеля аналогично анализу явления ориентирования. Возможность существования ориентирующего действия на больших расстояниях мы проиллюстрируем на ряде упрощенных моделей.

* Уравнения (5) и (6) также были получены И. Е. Таммом.

Рассмотрим молекулу пирена (рис. 1). Расчет энергии резонанса всех 16 электронов этой молекулы по методу Гюккеля приводит к величине 22,51 β (β — резонансный интеграл). При адсорбции атома в положении 1, соответственно принятой нами модели, электрон первого атома пирена «выключается» из резонанса, а остальные 15 электронов охватывают 15 ядер. Как показывает расчет, энергия молекулы в этом случае будет составлять 19,96 β. Таким образом, энергия адсорбции атома в положении 1 равна

$$Q-(22{,}51-19{,}6)\beta=Q-2{,}51\ \beta,$$

где Q — энергия связи адсорбированного атома с атомом № 1.

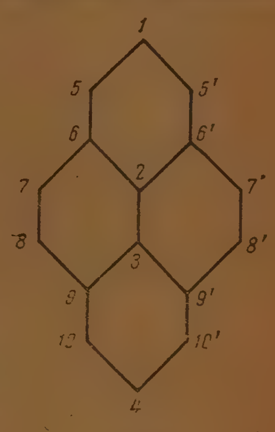


Рис. 1

Теперь вычислим энергию адсорбции двухатомной молекулы на разных расстояниях от атома № 1. При этом сначала следует определить величину энергии адсорбции этой молекулы в различных положениях 5—5'; 6—6'; 7—7' и т. д. в отсутствии первого адсорбированного атома. Разность между этой величиной и той же величиной, при наличии адсорбированного в положении 1 атома, дает энергию взаимодействия между молекулой и атомом № 1. Результаты этих расчетов приведены в табл. 1.

Таблица 1

	Положение молекулы					
	5—5'	6—6'	7—7'	8—8'	9—9'	10—10'
Энергия адсорбции при наличии адсорбированного атома в положении 1	2,134 β	6,274 β	3,828 β	4,62 β	5,428 β	4,696 β
Энергия адсорбции при отсутствии адсорбированного атома в положении 1	4,684 β	6,064 β	4,594 β	4,594 β	6,064 β	4,684 β
Энергия отталкивания (+) или притяжения (—) . .	—2,55 β	0,21 β	—0,7 β	0,03 β	—0,6 β	0,012 β

Данные табл. 1 показывают, что для четных мест имеет место убывающее с расстоянием отталкивание. Характерно, что оно действует и на весьма больших расстояниях (~10 Å); для нечетных мест имеет место притяжение. Этот специфический эффект связан с тем, что нечетное число электронов не может образовать достаточно энергетически выгодную систему.

В качестве второго примера рассмотрим по методу Гюккеля большое кольцо, состоящее из 40 атомов. Расчет показал, что энергия адсорбции первого атома в любое место кольца составляет $Q-1{,}914\beta$.

В табл. 2 приведены результаты расчета энергии адсорбции второго атома на различных расстояниях от концов цепи, состоящей из 39 атомов и образовавшейся после адсорбции первого атома. Данные табл. 2 убедительно показывают наличие эффекта, проявляющегося как отталкивательные силы, действующие на далеких расстояниях.

IV

Как уже было указано, введенное в этой статье понятие ориентирующего действия, происходящего на поверхности адсорбента и ката-

Таблица 2

	Номер места							
	2	4	6	8	10	12	14	16
Q — энергия адсорбции	2,54 β	2,26 β	2,18 β	2,13 β	2,11 β	2,10 β	2,08 β	2,07 β

лизатора, может иметь значение и для анализа топохимических реакций. В частности, представляет большой интерес выяснение вопроса о том, как может происходить выгорание графитной плоскости.

Точное решение задачи о движении электронов в бесконечной гексагональной решетке при наличии отдельных запрещенных узлов представляет значительные трудности. Мы ограничимся для первого качественного рассмотрения этого вопроса следующим приемом.

Средняя энергия резонанса, приходящаяся на один электрон, естественно должна зависеть от среднего числа соседей. Так, для бензола координационное число равно двум и средняя энергия резонанса на один электрон составляет 1,33 β. Для нафталина среднее число соседей равно 2,2, а средняя энергия резонанса на один электрон 1,368 β. На основе расчета бензола, нафталина, антрацена, пирена и графита был построен график зависимости средней энергии резонанса $\bar{\varepsilon}$, приходящейся на один π-электрон от среднего числа соседей $\bar{S}$ (рис. 2).

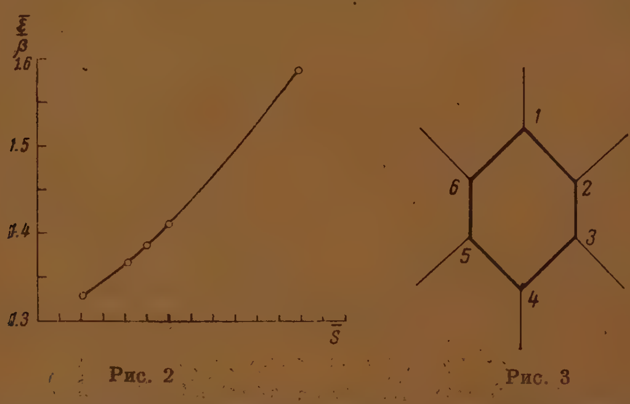


Рис. 2 Рис. 3

Кривая рис. 2 близка к прямой линии, что дает возможность интерполировать. Основательность применения этого приближенного метода расчета можно показать на примере нескольких замещенных пирена. В табл. 3 приведены результаты расчета энергии резонанса по методу молекулярных орбит и по приближенному методу на основе кривой рис. 2.

Данные табл. 3 показывают, что приближенный метод расчета дает вполне удовлетворительные результаты.

На основе этой грубой оценки мы рассмотрели вопрос о том, как должно протекать выгорание (или гидрирование) графита, т. е. оценили потерю энергии резонанса электронов графита, сопряженную с адсорбцией атомов в различных положениях в кольце. Расчет показал, что если первый атом адсорбирован в положении 1 (рис. 3) (энергия адсорбции в этом случае равна Q —2,33 β), то энергия адсорбции второго атома в положения 2, 3 и 4 одинакова и равна Q —1,83 β, тогда как энергия адсорбции в положении 5 составляет Q —2,15 β, т. е. этот процесс является невыгодным.

Таблица 3

Метод расчета	Энергия резонанса молекул			
Расчет по методу молекулярных орбит	17,02 β	17,78 β	19,6 β	16,38 β
Расчет по приближенному методу	17,05 β	17,72 β	19,67 β	16,49 β

● — означает адсорбированный атом.

Повидимому, процесс выгорания графита должен итти по жирной линии, изображенной на рис. 4. Возможно, что этот вопрос не безразличен для теории активации и гидрирования угля.



Рис. 4

Все рассмотренные модели относятся к случаю, когда энергия адсорбции больше обменной энергии между соседними атомами адсорбента.

В рамках теории Гюккеля мы провели расчет для линейной цепочки, показывающий, что и в том случае, когда энергия адсорбции сравнима с обменной энергией, возможны далеко действующие силы, имеющие ту же физическую природу.

Авторы выражают глубокую благодарность проф. А. Н. Фрумкину и проф. И. Е. Тамму за обсуждение ряда вопросов, затронутых в настоящей работе.

Выводы

1. Показана принципиальная возможность существования далеко действующих сил между адсорбированными атомами.

2. Возникновение этих сил связано с изменением энергии электронов адсорбента, обусловленным тем, что адсорбированный атом «выключает» определенную область из резонанса и таким образом изменяет характер движения остальных электронов адсорбента.

3. Разобранный в работе эффект напоминает явление ориентирующего действия заместителей в ароматических соединениях.

Поступила
2.X. 1946

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, Шлыгин, Изв. АН СССР, сер. хим. № 5, 773, 1936; Acta Physicochimica URSS 3, 791, 1935; 4, 911, 1936; 5, 819, 1936.
2. М. И. Темкин, Журн. физ. хим 14, 1153, 1940 15, 296, 1941.
3. А. Н. Фрумкин, Н. А. Аладжалова, Журн. физ. хим. 18, 493, 1944.
4. Okamoto, Horiuti, Hirota, Sc. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. 29, 233, 1936.
5. А. Х. Брегер, А. А. Жуховицкий, Журн. физ. хим. 20, 355, 1946.

ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ В ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНЫХ АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЯХ

РАВНОВЕСИЕ ЭТЕРИФИКАЦИИ В ДВУХФАЗНОЙ СИСТЕМЕ

В. И. Гольданский

В предыдущих сообщениях [1] излагались результаты исследования кинетики реакций этерификации и гидролиза, проводимых в условиях гетерогенного катализа в полимолекулярных адсорбционных слоях. Реакции типа гетерогенного полимолекулярного катализа протекают в многослойной адсорбционной пленке, образующейся на инертной твердой подкладке при относительном давлении паров над поверхностью $P/P_{нас} > 0{,}5$. Катализатор может быть при этом нанесен на инертную подкладку (например фосфорная кислота) или он вводится в систему в парах, вместе с парами реагентов (например, соляная кислота).

Полимолекулярная адсорбционная пленка толщиной (в зависимости от величины $P/P_{нас}$) от нескольких до нескольких десятков монослоев весьма близка по своим свойствам к свойствам жидкости. Это доказывается, в частности, полной аналогией механизма реакций в жидкой фазе и в полимолекулярной адсорбционной пленке.

Задачей настоящей статьи является сопоставление положения равновесия реакций в жидкой фазе и в условиях гетерогенного катализа в полимолекулярных адсорбционных слоях.

В случае гетерогенного полимолекулярного катализа система состоит из двух фаз — адсорбционной пленки, аналогичной жидкой фазе, и паровой фазы.

Очевидно, что в такой системе условием суммарного равновесия является установление равновесия в каждой из составляющих фаз.

Между тем положение равновесия в паровой фазе иное, чем в жидкой фазе. Определяющая положение равновесия величина изменения свободной энергии при реакции в жидкой фазе $\Delta F^0_{жидк}$ отличается от соответствующей величины для реакции в газовой фазе — $\Delta F_{газ}$. Для перехода от одной из этих величин к другой мы должны учесть стандартные свободные энергии испарения реагентов и продуктов:

$$\Delta F^0_{жидк} = \Delta F^0_{газ} + RT\Sigma \ln \frac{P_{нас.\ продуктов}}{760\ мм} - RT\Sigma \ln \frac{P_{нас.\ реагентов}}{760\ мм}, \quad (1)$$

что дает при переходе к константам равновесия:

$$K_{жидк} = K_{газ} \cdot \frac{\Pi P_{нас.\ реагентов}}{\Pi P_{нас.\ продуктов}}. \quad (2)$$

Формулы (1) и (2) применимы лишь для случая идеальных жидких смесей, причем парам также приписываются при этом свойства идеального газа.

Очевидно, что если продукты реакции обладают большей летучестью чем исходные вещества, то константа равновесия в газовой фазе будет

больше, чем в жидкой фазе, т. е. превращение в газовой фазе будет глубже, чем в жидкой.

Именно такой случай наблюдается для реакции этерификации

$$CH_3COOH + C_2H_5OH = CH_3COOC_2H_5 + H_2O.$$

Еще со времен первых работ Бертело (1862 г.) известно, что константа равновесия этой реакции в жидкой фазе

$$K_{жидк;\ 298°\,K} = \frac{c_{эфира} \cdot c_{воды}}{c_{кислоты} \cdot c_{спирта}} \approx 4,$$

причем величина константы очень слабо зависит от температуры, ибо тепловой эффект реакции $Q = -1630$ cal/mol [2], т. е. весьма мал.

В последнее время равновесие данной реакции изучалось и в газовой фазе. Так как в отсутствии катализатора скорость реакции в газовой фазе совершенно ничтожна, для ускорения реакции использовались различные гетерогенные катализаторы (например, силикагель, окись циркония, алюмо-калиевые и ториевые катализаторы), над которыми пропускалась струя паров реагирующих веществ. Продукты реакции вымораживались, производился анализ, и таким образом определялась константа равновесия в паровой фазе. Было найдено, что в паровой фазе равновесие значительно сдвигается, по сравнению с жидкой фазой, в пользу этерификации.

В наших опытах, поставленных на установке, описанной в предыдущих сообщениях [1], было найдено, что при 45, 55, 65 и 75° С равновесие (в случае эквимолекулярной смеси) соответствует примерно 92% этерификации. При 75° С такое же положение равновесия было отмечено, исходя из обратной реакции — гидролиза этилацетата.

Таблица 1

Автор и литература	t, °C	Выход эфира, в %	Константа равновесия $K_{газ}$
Хэльфорд и Брундейдж [3]	40	—	122
Гольданский	45	92	305 (218)
Гольданский	55	92	262 (197)
Гольданский	65	92	226 (180)
Гольданский и Чирков [1]	75	92	196 (169)
Эдгар и Шуйлер [4]	72,6—77,6	95	345—559
Нокс и Барбридж [5]	125	85,77	45,7
Нокс и Барбридж [5]	150	84,51	33,3
Милликен, Чеппел и Рейд [6]	150	89,9	79,3
Тидвелл и Рейд [7]	150	84,7	30,9
Эссекс и Кларк [8]	150	—	33,62
Эссекс и Кларк [8]	165	—	26,38
Эссекс и Кларк [8]	200	—	16,07
Тидвелл и Рейд [7]	200	83,3	24,9
Нокс и Барбридж [5]	200	81,38	19,8
Ягкар и Гайендрагад [9]	230—260	75—77	9—10,7
Тидвелл и Рейд [7]	250	78,1	12,7
Фролих, Карпентер и Нокс [10]	280	87,5	49
Фролих, Карпентер и Нокс [10]	300	88,8	63
Тидвелл и Рейд [7]	300	74,9	6,9

Как явствует из табл. 1, наши данные, в общем, находятся в согласии с данными большинства предыдущих работ, полученными, как уже упоминалось, в динамических условиях (за исключением данных Эдгара и Шуйлера [4], вымораживавших и анализировавших пары над равновесной жидкой смесью).

При обсуждении данных во всех указанных в таблице работах смесь кидких реагентов рассматривалась как идеальный раствор, т. е. были использованы величины концентраций, а не активностей.

Несмотря на отмеченные рядом авторов отклонения растворов спирта и уксусной кислоты в воде от идеальности, несмотря на то, что этилацетат даже плохо смешивается с водой, мы тоже воспользуемся вначале этим допущением идеальности жидкой смеси, причем проверим, насколько справедливо это допущение.

Второе наше допущение состоит в том, что адсорбционную полимолекулярную пленку мы считаем совершенно аналогичной жидкой фазе и однородной вдоль всей толщины пленки, т. е. мы пренебрегаем различием между отдельными конституентами реакции в адсорбционных потенциалах и в зависимости этих потенциалов от толщины пленки.

Константа равновесия в газовой фазе определялась, после вымораживания паров реагентов и анализа, как

$$K^*_{\text{газ}} = \frac{C_{\text{эфира}} \cdot C_{\text{воды}}}{C_{\text{кислоты}} \cdot C_{\text{спирта}}},$$

где C — концентрации.

Во всех работах, посвященных реакции этерификации при температурах ниже 200° С, вводилась поправка на димеризацию молекул уксусной кислоты в парах.

Если α — степень диссоциации димерных молекул уксусной кислоты в равновесии $(CH_3COOH)_2 = 2\,CH_3COOH$, то очевидно, что при суммарном давлении уксусной кислоты P, парциальное давление мономера $P_{\text{моном}} = \frac{2\alpha}{1+\alpha} P$, а парциальное давление димера $P_{\text{дим.}} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} P$.

Поскольку для вычисления истинного значения константы равновесия в газовой фазе $K_{\text{газ}}$ нужно учесть не всю уксусную кислоту, а лишь мономер, Эдгар и Шуйлер [4], а также Хэльфорд и Брундейдж [3] вводят для перехода от $K^*_{\text{газ}}$ к $K_{\text{газ}}$ поправочный множитель $\frac{2\alpha}{1+\alpha}$, так что

$$K^*_{\text{газ}} = \frac{2\alpha}{1+\alpha} \cdot K_{\text{газ}} \qquad (3)$$

(очевидно, что $K^*_{\text{газ}} < K_{\text{газ}}$).

Аналогичную поправку вводят Эссекс и Кларк [8] с помощью формулы

$$\int RT\, d\ln f = \int V\, dp,$$

где f — активность уксусной кислоты.

Интегрирование дает

$$\ln f = \frac{1}{2} \ln \frac{P}{K_p} \frac{\sqrt{4K_p p + 1} - 1}{\sqrt{4K_p p + 1} + 1}$$

(где $K_p = \frac{[(CH_3COOH)_2]}{[CH_3COOH]^2} = \frac{1-\alpha^2}{4\alpha^2 p}$ — константа ассоциации CH_3COOH), т. е.

$$f = \frac{2\alpha}{1-\alpha} p.$$

Такого рода поправка, однако, ошибочна. Если бы константа равновесия определялась по парциальным давлениям реагентов, тогда действительно

$$K_{газ} = \frac{P_{эфир} \cdot P_{вода}}{\frac{2\alpha}{1+\alpha} P_{кислота} \cdot P_{спирт}} = \frac{1+\alpha}{2\alpha} K^*_{газ}.$$

Но во всех работах продукты анализировались в растворе, когда каждая молекула димера превращалась в две молекулы мономера, т. е. равновесие выражалось не в парциальных давлениях, а в концентрациях. При этом для спирта, воды и этилацетата P = CRT, а для уксусной кислоты $P = \frac{1+\alpha}{2} CRT$.

Поэтому вместо (3) мы получаем

$$K_{газ} = \frac{C_{эфир} \cdot C_{вода}}{\frac{2\alpha}{1+\alpha} \cdot \frac{1+\alpha}{2} \cdot C_{кислота} \cdot C_{спирт}} = \frac{K^*_{газ}}{\alpha}. \tag{4}$$

Величину α при исследованных нами температурах мы можем определить через константу ассоциации $K_p = \frac{1-\alpha^2}{4\alpha^2 p}$ с помощью данного Эссексом и Кларком [8] соотношения

$$\lg K_p = \frac{8082}{T} + 29{,}12 \lg T - 95{,}653\,^*.$$

Зная величину α и $K^*_{газ} = 132{,}2$ (при всех изученных температурах), мы можем определить истинную константу равновесия в газовой фазе $K_{газ} = \frac{1}{\alpha} K^*_{газ}$. Полученные значения $K_{газ}$ приведены в табл. 1; значения $K_{газ}$, полученные при применении ошибочного соотношения (3), данного в предыдущих работах, приводятся в этой же таблице в скобках.

В табл. 2 приводятся также соответствующие данным $K_{газ}$ значения изменения свободной энергии при реакции в газовой фазе

$$\Delta F^0_{газ} = -RT \ln K_{газ}.$$

Сопоставив величину $\Delta F^0_{газ}$ с табличными [11] значениями стандартных свободных энергий образования из элементов газообразных воды, этилового спирта и уксусной кислоты, мы можем вычислить свободную

---

* При этом производим вычисления по формуле $K_p = \frac{2\alpha^2}{1-\alpha} \cdot C_{сумм.\ анал.} \cdot RT$, где $C_{сумм.\ анал.}$ — аналитически определяемая концентрация уксусной кислоты, когда вся кислота титруется как мономер. Очевидно, что $C_{сумм.\ анал.} = \frac{2}{1+\alpha} \cdot \frac{P}{RT}$. В наших опытах при температурах 45, 55, 65 и 75° C в условиях равновесия $C_{сумм.\ анал.}$ было найдено соответственно равным 0,000137; 0,0002; 0,000274 и 0,000377 молей на литр.

энергию образования из элементов газообразного этилацетата $\Delta F^0_{эт.}$. Все результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

t, °C	α	$K_{газ}$	$-\Delta F^0_{газ}$, cal/mol	$-\Delta F^0_{эт}$, cal/mol
45	0,435	305	3 610	77 355
55	0,505	262	3 630	76 260
65	0,585	226	3 640	75 390
75	0,675	196	3 650	74 475

Рассмотрим теперь вопрос о соотношении констант равновесия в газовой и в жидкой фазе.

В табл. 3 приводятся значения соотношения констант $\frac{K_{газ}}{K_{жидк}}$ (с учетом димеризации).

Таблица 3

t, °C	$P_{нас.\ эфира}$, мм Hg	$P_{нас.\ воды}$, мм Hg	$P_{нас.\ спирта}$, мм Hg	$P_{нас.\ к\text{-}ты}$, мм Hg	$\frac{K_{газ}}{K^*_{жидк}}$
45	225,8	71,88	169,4	43,3	3,67
55	337,9	118,04	277,6	69,6	3,06
65	491,9	187,54	429,8	108,1	2,68
75	698,8	289,1	654,6	163,5	2,34

Чтобы определить состав равновесной жидкой смеси, находящейся в контакте с равновесной газовой смесью, где этерификация прошла на 92%, мы воспользуемся законом Рауля (что вполне аналогично соотношениям (1) и (2)) и проверим таким образом, насколько допустимо предположение об идеальности смеси.

Очевидно, что $N_{газ.\ эфира} \cdot P_{сумм} = P_{нас.\ эфира} \cdot N_{жидк.\ эфира}$ и что аналогичные зависимости записываются для воды и спирта. Для уксусной кислоты, при расчете на мономер $N_{газ.\ к\text{-}ты}\, \alpha P_{сумм} = \frac{2\alpha}{1+\alpha} P_{нас.\ к\text{-}ты} N_{жидк.к\text{-}ты}$

т. е.

$$P_{нас.\ эфира} \cdot N_{жидк.\ эфира} = P_{нас.\ воды} \cdot N_{жидк.\ воды},$$

$$P_{нас.\ спирта} \cdot N_{жидк.\ спирта} = P_{нас.\ к\text{-}ты} \cdot \frac{2}{1+\alpha} \cdot N_{жидк.\ к\text{-}ты},$$

$$P_{нас.\ эфира} \cdot N_{жидк.\ эфира} = \frac{92}{8} P_{нас.\ спирта} \cdot N_{жидк.\ спирта}.$$

Мы вычисляем молярный состав смеси, а затем и насыщающее суммарное давление $P_{нас.\ идеал} = \Sigma P_{нас} \cdot N_{жидк}$, которое должно было бы быть в случае идеальных свойств смеси. Сравнение величины $P_{нас.\ идеал}$ с отмеченным нами экспериментально давлением $P_{нас.\ экспл}$, при котором начиналась капельная конденсация равновесной смеси, может дать свое-

го рода характеристику отклонения свойств смеси от идеальных. Эти данные приводятся в табл. 4.

Таблица 4

t, °C	$N_{\text{жидк. эфира}}$	$N_{\text{жидк. воды}}$	$N_{\text{жидк. спирта}}$	$N_{\text{жидк. кислоты}}$	$P_{\text{нас. идеал}}$ мм Hg	$P_{\text{нас. эксп}}$ мм Hg	$\frac{P_{\text{нас. идеал}}}{P_{\text{нас. эксп.}}}$
45	0,219	0,685	0,025	0,071	106,4	80	1,33
55	0,234	0,667	0,025	0,074	170,0	110	1,55
65	0,248	0,650	0,025	0,0	262,6	166	1,58
75	0,264	0,629	0,025	0,082	,6	260	1,54

Нужно отметить, что зависимость величин $K_{\text{жидк}}$, получаемых из $K_{\text{газ}}$ по данным табл. 3, от температуры весьма хорошо совпадает с данными, полученными при непосредственном изучении температурной зависимости равновесия в жидкой фазе (тепловой эффект реакции практически равен нулю)

Абсолютная величина $K_{\text{жидк}}$, полученная пересчетом $K_{\text{газ}}$, определенной как в нашей, так и во всех предыдущих работах, значительно отличается, однако, от непосредственно полученной величины $K_{\text{жидк}}$. Это сильное различие в величинах $K_{\text{жидк}}$ не может быть, по нашему мнению, приписано ошибкам в определении процента превращения в газовой фазе, которые, правда, сильно влияют на константу $K_{\text{газ}}$, вместе с тем и на $K_{\text{жидк}}$. Причина, видимо, кроется в значительном отклонении свойств жидкой смеси от идеальных. Исходное предположение об идеальности жидкой смеси, принимаемое в ряде работ, является, очевидно, лишь грубым первым приближением.

Поскольку в условиях гетерогенного катализа в полимолекулярных адсорбционных слоях сосуществуют две фазы, положение равновесия которых различно, очевидно, что суммарное равновесие должно здесь зависеть от распределения реагентов между паровой фазой (т. е. объемом) и адсорбционной пленкой (т. е. поверхностью).

Объем адсорбционной пленки равен Sl, где S — поверхность пленки, равная всей поверхности системы, а l — толщина пленки.

Очевидно, что суммарная константа равновесия $K_{\text{сумм}}$ в условиях гетерогенного полимолекулярного катализа будет равна

$$K_{\text{сумм}} = \frac{al\frac{S}{V} + b}{a'l\frac{S}{V} + b'},$$

где S/V — отношение поверхности реакционной системы к ее объему; a и a' — концентрация продуктов и реагентов в поверхностной пленке; b и b' — в объеме.

Таким образом, мы наблюдаем здесь интересный случай зависимости положения равновесия от соотношения поверхности и объема системы; при больших S/V, $K_{\text{сумм}} \to \frac{a}{a'} = K_{\text{жидк}}$; при малых S/V (как, например,

ı рассмотренном здесь случае, когда поправка на равновесие в пленке іевелика) $K_{\text{сумм}} \to \frac{b}{b'} = K_{\text{газ}}$.

Как указывалось в первых сообщениях о новом типе катализа [1], олщина пленки l зависит прежде всего от относительного давления рисутствующих паров $P/P_{\text{нас}}$, а именно $l = l_0\, e^{\beta P/P_{\text{нас}}}$.

Поэтому суммарная константа равновесия зависит также от давления іаров реагентов, а именно

$$K_{\text{сумм}} = \frac{a l_0 \frac{S}{V} e^{\beta P/P_{\text{нас}}} + b}{a' l_0 \frac{S}{V} e^{\beta P/P_{\text{нас}}} + b'},$$

. е. с увеличением давления P $K_{\text{сумм}} \to K_{\text{жидк}}$.

Мы наблюдали такую зависимость при проведении гидролиза этилцетата на пленке из нитроцеллюлозы, прекрасно сорбирующей воду этилацетат.

При постоянном давлении паров P величина $K_{\text{сумм}}$ через $P_{\text{нас}}$ должна ополнительно зависеть от температуры $\left(P_{\text{нас}} \sim e^{-\frac{B}{T}}\right)$, помимо обычой температурной зависимости, выражающейся по Вант-Гоффу.

Наконец, $K_{\text{сумм}}$ должна зависеть от концентрации катализатора, если оследний влияет на величину $P_{\text{нас}}$.

В присутствии катализаторов типа HCl, как показано в [1], $P_{\text{нас}} = P^0_{\text{нас}} + n\,[kam]$ и, очевидно, при заданном давлении P и при увеличении концентрации катализатора $[kam]$ $K_{\text{сумм}} \to K_{\text{газ}}$; в случае катализаторов типа H_3PO_4, наоборот, $P_{\text{нас}} = P^0_{\text{нас}} - n\,[kam]$ и с увеличением онцентрации катализатора $K_{\text{сумм}} \to K_{\text{жидк}}$.

Исследования зависимости скорости и равновесия реакций от укаінных факторов приводят к количественному установлению оптимальых условий, соответствующих сочетанию выгодного равновесия и доаточно большой скорости превращения.

Следует отметить, что во всех цитированных работах по этерификаии в паровой фазе указывается, что при температуре меньше 150° C акцию, несмотря на более выгодное положение равновесия, вести неелесообразно, так как скорость превращения даже на циркониевых и ориевых катализаторах очень мала.

Кроме теоретического интереса, гетерогенный катализ в полимолеулярных адсорбционных слоях представляет также и очевидную практическую ценность вследствие сочетания характерных для паровой фазы ольших выходов (в тех реакциях, когда продукты более летучи, чем сходные вещества) с характерными для жидкой фазы большими скоостями реакции при сравнительно низких температурах.

Академия Наук СССР
Институт химической физики

Поступила
18. X. 1946

ЛИТЕРАТУРА

. В. И. Гольданский, Н. Н. Семенов и Н. М. Чирков, Докл. АН СССР 52, 783, 1946; В. И. Гольданский и Н. М. Чирков, Журн. физ. хим. 20, 1333, 1946; В. И. Гольданский, Диссертация, Москва, ИХФ, 1946.
. Kharasch, Bur. Standards J. Research. 2, 359, 1929

3. J. O. Halford a. D. Brundage, J. A. C. S. **64**, 36, 1942.
4. G. Edgar a. W. Schuyler, J. A. C. S. **46**, 64, 1924.
5. W. J. Knox a. T. N. Burbridge, J. A. C. S. **65**, 999, 1943.
6. Mulliken, Chappel a. Reid. J. Phys. Chem. 28, 872, 1924.
7. H. S. Tidwell a. E. E. Reid, J. A. C. S. **53**, 4353, 1931.
8. H. Essex a. J. D. Clark, J. A. C. S. **54**, 1290, 1932.
9. S. Jatkar a. N. Gajendragad, J. A. C. S. **59**, 798, 1937.
10. P. Frohlich, G. Carpenter a. W. Knox, J. A. C. S. **52**, 1565, 1930.
11. Г. Паркс и Г. Хаффман, Свободные энергии органических соединений, Москва, 1936; Техническая энциклопедия-справочник физических, химических и технологических величин, т. VIII.

ГОМОГЕННОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ H_2O_2 ПОД ВЛИЯНИЕМ СОВМЕСТНОГО ПРИСУТСТВИЯ Na_2MoO_4 и $Fe_2(SO_4)_3$ *

Г. А. Богданов

Изученная в этой работе реакция является примером идеально обратимого катализа. Подробное изучение реакции при разных температурах интересно в том отношении, что именно для этой реакции впервые наблюдается идеальная обратимость катализаторов при совместном их действии.

Математическая интерпретация соотношений, наблюдаемых при гомогенном катализе, особенно при совместном влиянии нескольких катализаторов, носит почти исключительно качественный характер. В этой работе мы стремились подойти количественно к данному катализу, вследствие чего экспериментальная часть работы выполнена особенно тщательно.

Предположение об участии ионов водорода (соответственно, гидроксила) в образовании промежуточных веществ высказывалось в работах Н. И. Петина и Г. А. Богданова [1, 2]. Однако непосредственное наблюдение за изменением концентрации ионов водорода (соответственно, гидроксила) во время катализа проведено впервые на данной реакции. Эти наблюдения явились первым экспериментальным решением вопроса об участии ионов гидроксила в процессе образования промежуточных веществ.

1. Влияние температуры на скорость реакции

На рис. 1 представлены кривые, полученные при разных температурах, дающие скорость реакции $-\frac{c_2-c_1}{t_2-t_1}$ как функцию концентрации H_2O_2; условия опытов указаны в табл. 1.

Таблица 1

$c_{Mo} = 0{,}02\ N$; $c_{Fe} = 0{,}004\ N$; $c_H = 0{,}025\ N$; $c_{H_2O_2} = 0{,}34\ N$

Номер кривой	1	2	3	4
Температура, °C . .	15°	25°	35°	45°

Измерение скорости реакции при температурах выше 45° и ниже 15° C было затруднительно вследствие того, что выше 45° C реакция идет очень быстро, а при температурах ниже 15° C скорость реакции весьма незначительна.

При увеличении температуры на 10° C скорость реакции в изученном интервале температур увеличивается в среднем приблизительно в 4 раза.

* Доложено на заседании кафедры общей химии Московского государственного университета и кафедры общей химии Московского торфяного института.

При рассмотрении рис. 1 обращает на себя внимание неизменяемость порядка реакции при изменении температуры; независимо от температуры наблюдаются почти прямые линии, отвечающие уравнению 1-го порядка.

2. Влияние начальной концентрации H_2O_2 на скорость реакции

Для установления обратимости катализаторов при разных температурах была поставлена особая серия опытов с различными начальными концентрациями перекиси водорода.

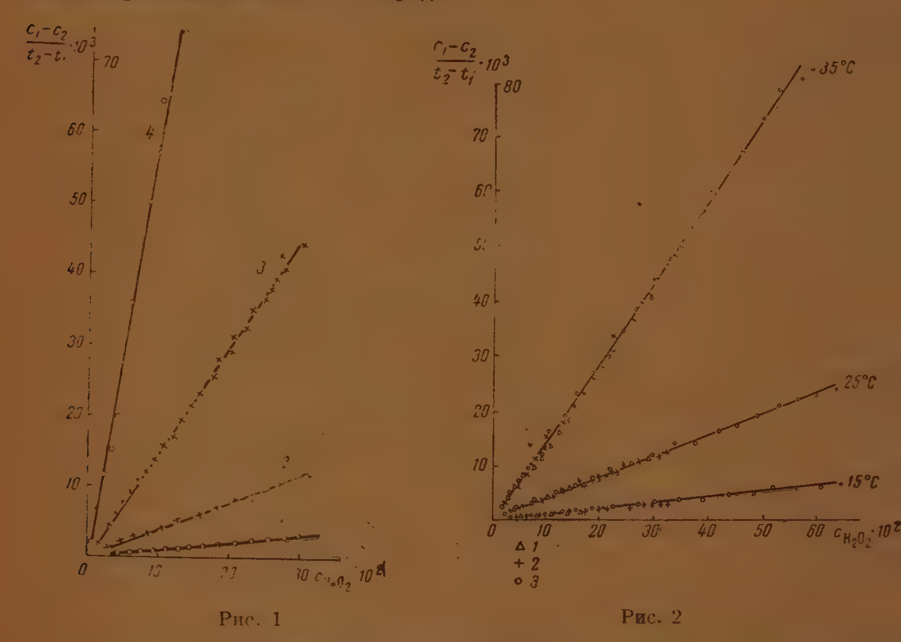


Рис. 1 Рис. 2

На рис. 2 показано влияние начальной концентрации H_2O_2 на скорость реакции при температурах: 15, 25, 35° С. Условия этих опытов указаны в табл. 2.

Таблица 2

$c_{Mo} = 0,02$ N; $c_{Fe} = 0,004$ N; $c_H = 0,025$ N

Номер кривой	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Температура, ° С . . .	15	15	15	25	25	25	35°	35	35°
$c_{H_2O_2}$	0,17 N	0,34 N	0,67 N	0,17 N	0,34 N	0,67 N	0,15 N	0,34 N	0,63 N

Как видно из рис. 2, скорость реакции совершенно не зависит от начальной концентрации H_2O_2; при постоянстве температуры, концентрации катализаторов и кислоты характер кинетических кривых не изменяется и они довольно хорошо накладываются друг на друга. Независимо от температуры и исходной концентрации H_2O_2 в самом конце реакции, когда оставалась небольшая концентрация перекиси, образо-

вался осадок, легко растворявшийся при прибавлении одной капли H_2O_2 или $KMnO_4$.

При внесении нового количества концентрированной H_2O_2 в реакционную смесь, спустя некоторое время после практического окончания первичного опыта, величина скорости и кинетический ход процесса остаются неизменными, независимо от того, какое количество перекиси было уже превращено катализаторами. Таким образом, на примере этой реакции впервые наблюдается полная (идеальная) обратимость совместного действия катализаторов, которая сохраняется при разных температурах. Результаты этих опытов, полученные при 15, 25, 35° С, приведены на рис. 3. Кривые *1*, *1'*, *1''* соответствуют первичным опытам, а кривые *2*, *2'*, *2''* повторным. Концентрации катализаторов и серной кислоты оставались постоянными. Осадок, выпавший в первичном опыте, растворяется от прибавления в реакционную смесь новой порции H_2O_2 и после практического окончания вторичного опыта он снова образуется. Незначительное расхождение кривых *1*, *1'*, *1''* и *2*, *2'*, *2''* в начале опыта связано с растворением осадка; высказанное предположение подтверждается следующими опытами. При внесении нового количества перекиси водорода до образования осадка в первичном опыте, расхождение кривых не наблюдается, как это видно из рис. 4.

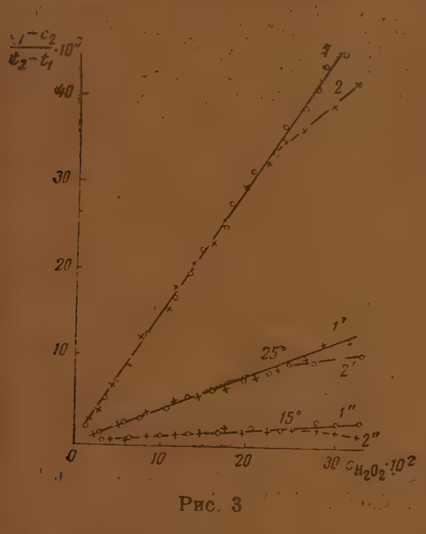


Рис. 3

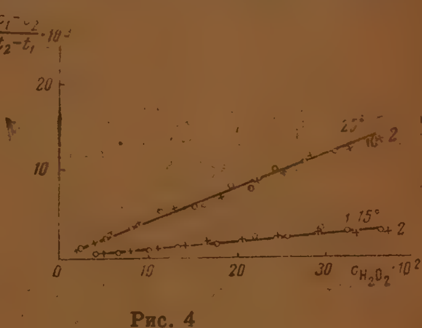


Рис. 4

Независимость скорости реакции от начальной концентрации H_2O_2 и ее неизменность при повторном действии катализаторов могут быть объяснены моментальным и обратимым образованием промежуточных веществ, концентрация которых определяется однозначно наличной концентрацией перекиси при сохранении всех остальных факторов постоянными.

3. Влияние соотношения концентрации катализаторов

Установлено, что скорость реакции при любой температуре приблизительно прямо пропорциональна концентрации одного катализатора при постоянной концентрации другого. Сам по себе факт прямой пропорциональности между скоростью и концентрацией катализатора не нов. Однако при одновременном изменении концентрации двух катализаторов была получена до сих пор ненаблюдавшаяся прямая пропорциональность между скоростью реакции и произведением концентраций катализаторов, которая хорошо видна из табл. 3, 4, 5, где введено обозначение:

$$W = -\frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} / c_{H_2O_2}.$$

Таблица 3

$t° = 15° C$

c_{Mo}	c_{Fe}	$\frac{W \cdot 10^3}{c_{Fe} \cdot c_{Mo}}$
0,02 N	0,004 N	8,76
0,04 N	0,008 N	8,71
0,08 N	0,008 N	8,98

Таблица 4

$t° = 25° C$

c_{Mo}	c_{Fe}	$\frac{W \cdot 10^3}{c_{Mo} \cdot c_{Fe}}$
0,01 N	0,002 N	3,66
0,02 N	0,004 N	3,60
0,04 N	0,008 N	3,87

Таблица 5

$t° = 35° C$

c_{Mo}	c_{Fe}	$\frac{W \cdot 10^3}{c_{Mo} \cdot c_{Fe}}$
0,01 N	0,002 N	13,57
0,02 N	0,004 N	14,24

Величина W определялась графически из тангенса угла наклона прямой в координатах $\frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1}$; $c_{H_2O_2}$. Начальная концентрация H_2O_2 была во всех опытах практически одинакова (от 0,34 до 0,36 N) и концентрация серной кислоты равнялась 0,025 N. Во всех случаях опытные точки хорошо ложатся на прямые.

В таблицах приведено отношение $\frac{W}{c_{Mo} \cdot c_{Fe}}$, которое при каждой температуре оказывается приблизительно постоянной величиной. Отсюда следует, что скорость реакции пропорциональна произведению концентраций катализаторов.

В этом отношении данную реакцию следует считать наиболее типичной, весьма близкой к идеальной для установления основных законов кинетики гомогенного катализа. Незначительное уклонение от прямой пропорциональности можно объяснить изменением кислотности (соответственно, щелочности среды), происходящим вследствие гидролиза Na_2MoO_4 и $Fe_2(SO_4)_3$ и малым каталитическим эффектом катализаторов каждого в отдельности*.

Порядок реакции не изменяется при изменении соотношения концентраций катализаторов; независимо от температуры для любых концентраций Na_2MoO_4 и $Fe_2(SO_4)_3$ наблюдаются почти прямые линии, отвечающие уравнению 1-го порядка.

4. Влияние концентрации ионов водорода на кинетику каталитического распада H_2O_2

Как известно, существует очень много реакций, скорость протекания которых зависит от pH среды. Однако механизм этого действия изучен далеко недостаточно. Мною изучены реакции, порядок и скорость которых очень резко меняются в связи с изменением концентрации водородных ионов, результаты частично опубликованы [1, 2, 3].

* Один Na_2MoO_4 практически не катализирует распад H_2O_2, один $Fe_2(SO_4)_3$ вызывает слабое каталитическое действие. Совместно Na_2MoO_4 и $Fe_2(SO_4)_3$ в этих условиях обладают значительным каталитическим эффектом.

Скорость реакции, рассматриваемой в данной работе, очень сильно зависит от концентрации ионов H^+ (соответственно, OH^-). Однако порядок реакции при этом не изменяется; независимо от температуры и любой концентрации кислоты порядок реакции остается неизменным. Если исследовать скорость реакции при различной концентрации ионов водорода, то получаются результаты, указанные в табл. 6, 7, 8. Все опыты выполнены при $c_{H_2O_2} = 0{,}35\ N$, $c_{Mo} = 0{,}02\ N$, $c_{Fe} = 0{,}004\ N$; концентрация серной кислоты изменялась в довольно большом интервале. Величина W определялась так же, как было указано выше. Во всех случаях опытные точки хорошо ложатся на прямые.

Таблица 6

$c_{H_2O_2} = 0{,}35\ N$; $c_{Mo} = 0{,}02\ N$; $c_{Fe} = 0{,}004\ N$; $t° = 15°\ C$

c_{H^+}	0,0125 N	0,0125 N	0,00624 N
$10^3 \cdot Wc^2_{H^+}$	8,76	8,61	8,53

Таблица 7

$t° = 25°\ C$

c_{H^+}	0,125 N	0,025 N	0,050 N
$10^2 \cdot Wc^2_{H^+}$	3,85	3,66	3,52

Таблица 8

$t° = 35°\ C$

c_{H^+}	0,025 N	0,050 N	0,085 N
$10^2 \cdot Wc^2_{H^+}$	14,24	13,64	12,89

Из экспериментальных данных, приведенных в таблицах, видно, что произведение $W \cdot c^2_{H^+}$ при каждой температуре оказывается достаточно постоянной величиной. Отсюда явствует, что скорость реакции обратно пропорциональна квадрату концентрации ионов водорода или прямо пропорциональна квадрату концентрации ионов гидроксила.

На основании возрастания скорости реакции в связи с увеличением концентрации ионов гидроксила можно предположить, что в образовании промежуточного вещества принимают участие ионы гидроксила. Для проверки предположения, что формирование промежуточного вещества связано с потреблением ионов гидроксила была поставлена серия опытов точного определения pH во время катализа.

Определение pH производилось компенсационным методом. К 20 см³ воды прибавлялось 2 см³ 0,04 N Na_2MoO_4 и 2 см³ подкисленного 0,008 N $Fe_2(SO_4)_3$, после чего определяли pH, затем вводили в эту смесь 0,5 см³ 30%-ной H_2O_2 * и наблюдали изменение pH от начала введения в реакционную смесь H_2O_2 до полного ее разложения.

* Полученная реакционная смесь соответствовала $c_{H_2O_2} = 0{,}34\ N$.

Оказалось, что в начале опыта значение pH быстро уменьшалось (кислотность увеличивалась); в конце опыта, одновременно с резким замедлением скорости, значение pH увеличивается (кислотность уменьшается) почти до первоначального значения.

Результаты двух параллельных определений pH из этой серии опытов приведены в табл. 9.

Таблица 9

$c_{Mo} = 0,04\ N$; $c_{Fe} = 0,008\ N$; $t° = 10°$ C

pH	$c_{H_2O_2}$
4,85	—
4,55	прибавлено 0,5 см³ 30%-ной H_2O_2
4,76	конец реакции
4,82	—
4,60	прибавлено 0,5 см³ 30%-ной H_2O_2
4,74	конец реакции

По всей вероятности, концентрация водородных ионов увеличивается вследствие поглощения гидроксильных ионов в процессе образовани промежуточного продукта; после окончания реакции в силу обратимост процесса составные части промежуточного вещества (катализаторы, ион гидроксила) регенерируются и концентрация водородных ионов умен шается.

5. Распад пероксидов

Установлено, что один молибдат натрия в кислом растворе не ката лизирует реакции разложения H_2O_2, однако раствор приобретает ли монную окраску, характерную для пермолибдатов в кислой сред Прибавление к этому раствору даже незначительных количеств сол $Fe_2(SO_4)_3$ вызывает значительный каталитический эффект (одно серн кислое железо вызывает очень слабое каталитическое действие). Непо средственным выделением пероксидов Na_2MoO_8, Na_2WO_8 [1, 2, 3] и изу чением кинетики их распада в различных условиях кислотности мн удалось установить, что с увеличением концентрации ионов водород устойчивость персоединений увеличивается, и наоборот,—чем щелочне среда, тем быстрее происходит разложение пероксида с выделение кислорода.

Маншо, изучая явление индукции в гомогенной среде, на основани вычисления фактора индукции предполагал, что железо в присутстви окислителя окисляется до пероксида Fe_2O_5, который, по его мнени вызывает вторичные процессы. По опытам Маншо образование перок сида из окиси и из закиси железа замедляется водородными ионами [4]

В этой работе установлено, что с увеличением концентрации кислот замедляется разложение H_2O_2 под влиянием соединений железа, молиб дена, как отдельно взятыми, так и при их совместном присутствии.

Из всего изложенного непосредственно вытекает предположение, что при данном катализе образуется общий промежуточный продукт, состоя щий из пероксидов молибдена, железа и ионов гидроксила. В польз пероксидного характера предполагаемого активного промежуточно продукта говорят опыты по изучению кинетики разложения пероксид молибдена под влиянием катализатора $Fe_2(SO_4)_3$. Был выделен пероксид молибдена Na_2MoO_8; известное его количество растворялось в кисло водном растворе, и производилось газометрическое исследование кине

тики его распада в тех же условиях температуры и кислотности, в каких изучалась кинетика разложения H_2O_2 под влиянием Na_2MoO_4 и $Fe_2(SO_4)_3$.

В результате оказалось, что один пероксид молибдена в кислом водном растворе ($c_{H^+} = 0,050\ N$) при навеске пероксида в 0,16 г почти не распадался, подобно тому, как один Na_2MoO_4 не вызывал распада H_2O_2.

Пероксид молибдена распадался в кислом водном растворе только в присутствии соли $Fe_2(SO_4)_3$. Полученные кривые распада пероксида молибдена под влиянием $Fe_2(SO_4)_3$ представляют прямые линии, отвечающие уравнению 1-го порядка, т. е. имеют общий характер с кривыми катализа разложения H_2O_2 под влиянием Na_2MoO_4 и $Fe_2(SO_4)_3$. К концу распада пероксида образуется осадок, который подобно осадку, образующемуся при катализе разложения H_2O_2, растворяется от прибавления одной капли H_2O_2 или $KMnO_4$.

6. Обсуждение результатов

Довольно простой кинетический ход, соответствующий уравнению 1-го порядка (независимо от изменения температуры концентраций катализаторов, кислоты и начальной концентрации субстрата) дает основание предполагать, что при настоящем катализе образуется один общий неустойчивый промежуточный продукт пероксидного характера, состоящий из пероксидов молибдена, железа и ионов гидроксила. Неустойчивый промежуточный продукт образуется в незначительном количестве и разлагается быстро с регенерацией катализаторов и выделением кислорода и он определяет скорость каталитического процесса.

Этим предположением определяется наиболее вероятный механизм данной каталитической реакции.

Пусть: S и c — соответственно перекись водорода и ее наличная концентрация; F_1F_2 и f_1f_2 — катализаторы и их концентрации; M и m — промежуточное вещество и его концентрация; K — константа равновесия реакции образования промежуточного вещества; k — константа скорости распада промежуточного продукта; c_{OH} — концентрация ионов гидроксила; $\frac{dc}{dt}$ — скорость распада перекиси водорода; $\frac{dm}{dt}$ — скорость разложения промежуточного продукта.

Скорость каталитической реакции пропорциональна концентрации промежуточного вещества, т. е.

$$-\frac{dc}{dt} = -\frac{dm}{dt} = km. \qquad (1)$$

Как и следует ожидать, если скорость реакции зависит от концентрации промежуточного продукта (комплекса), то в идеальном случае скорость должна быть пропорциональной концентрациям f_1 и f_2. Из независимости скорости реакции от начальной концентрации субстрата и повторного действия катализаторов следует, что равновесие образования промежуточного продукта устанавливается достаточно быстро. На основании наблюдений следует предположить, что в уравнение реакции образования промежуточного вещества входят по одной молекуле или по одному иону катализатора F_1 и F_2. Из того факта, что скорость реакции прямо пропорциональна квадрату концентрации ионов гидроксила, явствует, что в состав промежуточного продукта входят два иона гидроксила, а принимая во внимание первый порядок реакции, можно заключить, что в образовании промежуточного вещества принимает участие одна молекула перекиси водорода.

Поэтому можно написать следующее уравнение образования промежуточного продукта:

$$F_1+F_2+2OH+S \rightleftarrows M. \qquad (2)$$

Равновесие реакции образования промежуточного вещества подчиняется уравнению:

$$K=\frac{m}{(f_1-m)(f_2-m)(c_{OH}-2m)^2c}. \qquad (3)$$

Решая уравнение относительно m и отбрасывая высшие члены (как малые), получим

$$m=\frac{Kf_1f_2c_{OH}^2\cdot c}{1+Kc\left(f_1c_{OH}^2+f_2c_{OH}^2+f_1f_24c_{OH}\right)}.$$

Подставляя это выражение в формулу (1), находим

$$-\frac{dc}{dt}=\frac{kKf_1f_2c_{OH}^2\cdot c}{1+Kc\left(f^1c_{OH}^2+f_2c_{OH}^2+4f_1f_2c_{OH}\right)} \qquad (4)$$

Если

$$Kc(f_1c_{OH}^2+f_2c_{OH}^2+4f_1f_2c_{OH})\ll 1,$$

что возможно при малом значении K или c, то

$$-\frac{dc}{dt}=kKf_1f_2c_{OH}^2\cdot c, \qquad (5)$$

$$Kk=K', \qquad (6)$$

$$-\frac{dc}{dt}=Kf_1f_2c_{OH}^2\cdot c. \qquad (7)$$

Приведенными выше опытами доказывается полное соответствие между экспериментальными данными и выведенным кинетическим уравнением.

Выражаю благодарность Е. Э. Перрасе за участие в проведении экспериментальной работы.

Выводы

1. Катализ разложения H_2O_2 при совместном действии катализаторов Na_2MoO_4 и $Fe_2(SO_4)_3$ идеально обратим при любых температурах. Идеальная обратимость катализаторов доказывается независимостью скорости реакции от исходной концентрации субстрата и от его повторного действия. Это обстоятельство указывает на моментальное и обратимое образование промежуточного продукта.

2. Скорость реакции прямо пропорциональна произведению концентрации катализаторов.

3. Скорость реакции прямо пропорциональна квадрату концентрации ионов гидроксила или обратно пропорциональна квадрату концентрации ионов водорода. Исследование pH реакционного раствора от начала до конца катализа приводит к убеждению, что ионы гидроксила принимают участие в обратимом процессе образования промежуточного вещества.

4. Кинетика механизма процесса укладывается в рамки представления об образовании при этом катализе одного промежуточного про

укта пероксидного характера с малой константой равновесия и с ольшой константой распада. Реакция катализа H_2O_2 неизменно следует простому уравнению 1-го порядка независимо от температуры, онцентрации катализаторов, кислоты и перекиси водорода.

Полученные экспериментальные данные охватываются выведенным инетическим уравнением, имеющим вид;

$$-\frac{dc}{dt}=K'f_1f_2c^2_{OH}\cdot c.$$

5. Температурный коэффициент реакции приблизительно равняется 4.

Московский Ордена Ленина
государственный университет
Институт химии
Москва

Поступила
3. VI. 1946

ЛИТЕРАТУРА

Г. А. Богданов и Н. Н. Петин, Журн. общ. хим. 12, 369, 1942.
Г. А. Богданов и Н. Н. Петин, Журн. общ. хим. 12, 599, 1942; Шпитальский, Труды Научно-иссл. хим. ин-та: «К теории гомогенного катализа», 1, 5, 1925.
Г. А. Богданов и Н. Н. Петин, Журн. общ. хим. 12, 381, 1942.
Н. А. Шилов, О сопряженных реакциях окисления, стр. 76, 136, 1905.

ТЕОРИИ ДИНАМИЧЕСКОГО МЕТОДА ИЗМЕРЕНИЯ СКОРОСТЕЙ ГАЗОВЫХ РЕАКЦИЙ

С. Я. Пшежецкий и Р. Н. Рубинштейн

При определении вида кинетического уравнения $W_i = W_i(C_i)$ газовых акций из экспериментальных данных, получаемых проточным методом мерения, как известно, возникает необходимость в решении интег-льного уравнения

$$X = \int_{C'_i}^{C_i} \frac{d(VC_i)}{W_i(C_i)}, \qquad (1)$$

е X — координата, измеряющая длину реакционной зоны; V — скорость зового потока; C_i—концентрация i-го компонента, $W_i(C_i)$ — скорость акции, зависящая, в общем случае, от концентраций всех компо-нтов.

Если функция $W_i(C_i)$ сравнительно сложна, а V — переменная вели-на (что имеет место при реакциях, идущих с изменением объема), определение $W_i(C_i)$ решением уравнения (1) часто встречает трудности.

В связи с этим прибегают к упрощающим допущениям: например, юсительно значения V, независимости начальных концентраций мпонентов и т. п. При проведении измерений часто ограничивают апазон варьирования переменных, что нежелательно с точки зрения ности и общности получаемых результатов.

Ниже излагается метод определения вида кинетического уравнения рядка реакции), из экспериментальных данных, получаемых при инятых в динамическом методе способах варьирования переменных личин (начальных концентраций и скорости потока), который позво-ет избежать некоторых из указанных затруднений.

1. Определение зависимости скорости реакций от начальных концентраций компонентов

Рассмотрим способ определения вида кинетического уравнения, ованный на варьировании начальных концентраций компонентов.

Стационарное течение реакции в струе, проходящей через реакцион-ю зону с постоянной температурой *, описывается системой уравнений

$$\frac{d(VC_i)}{dX} = \nu_i W(C_i) \quad (i = 1, \ldots, n), \qquad (2)$$

е n — число компонентов; ν_i — стехиометрический коэффициент i-го мпонента; W — скорость реакции, рассчитанная на единицу стехио-трического коэффициента, т. е. $W_i = \nu_i W$.

Совместным решением уравнений (2) определяется связь между нцентрациями компонентов и, таким образом, $W_i(C_i)$ может быть

* Принимается, что газ имеет температуру реакционной зоны и вопросы пределения температуры здесь не рассматриваются.

выражена как функция текущей концентрации только какого-нибудь одного компонента и начальных концентраций всех компонентов.

Введем новую независимую переменную

$$Z_i = VC_i. \tag{3}$$

Выделим какой-либо компонент смеси, который обозначим индексом $_k$ *. Тогда, решая совместно уравнения (2) для k-го и любого i-го компонентов, получим

$$C_i = \frac{1}{V}\left[V^0C_i^0 + \frac{\nu_i}{\nu_k}(Z_k - V^0C_k^0)\right], \tag{4}$$

где индекс ^{0} обозначает величины на входе в реакционную зону. Суммируя (4) по всем компонентам и полагая $\sum\limits_1^n C_i = \sum\limits_1^n C_i^0$ (т. е. пренебрегая падением давления вдоль реакционной зоны в сравнении с общим давлением), получаем

$$V = \frac{V^0\sum\limits_1^n C_i + \frac{\sum\limits_1^n \nu_i}{\nu_k}(Z_k - V^0C_k^0)}{\sum\limits_1^n C_i}. \tag{5}$$

С помощью уравнения (4) текущие концентрации всех компонентов могут быть выражены через концентрацию k-го и начальные концентрации. Заменяя C_i в выражении для $W(C_i)$, получим выражение для $W(C_i)$, как функцию начальных условий и текущей концентрации только одного k-го компонента.

Тем самым система уравнений (2) сводится к одному уравнению (1). Перепишем последнее, введя новую независимую переменную Z_k:

$$\nu_k X = \int\limits_{V^0C_k^0}^{Z_k} \frac{dZ_k}{W(C_i)}. \tag{6}$$

Пусть производится варьирование начальной концентрации k-го компонента. Тогда, дифференцируя (6) по C_k^0, как по параметру, получим

$$\frac{1}{W(C_i)}\cdot\frac{\partial Z_k}{\partial C_k^0} - \frac{V^0}{W(C_i^0)} + \int\limits_{V^0C_k}^{Z_k} \frac{d}{dC_k^0}\left[\frac{1}{W(C_i)}\right]dZ_k = 0. \tag{7}$$

Здесь $W(C_i^0)$ обозначает скорость реакции, отвечающую начальным концентрациям компонентов. Для упрощения вычислений примем временно допущение, что начальные концентрации компонентов независимы друг от друга **. Тогда

* Выбор такого компонента произволен и будет определяться соображениями, связанными с экспериментом (например, точность анализа или достаточно большая степень превращения) или удобствами расчета.

** Далее мы от этого ограничения освободимся.

$$\frac{d}{dC_k^0}\left[\frac{1}{W(C_l)}\right]=\sum_{1}^{n}\frac{\partial}{\partial C_i}\left[\frac{1}{W(C_l)}\right]\left(\frac{\partial C_i}{\partial C_k^0}\right)_{C_i^0,\,V^0}$$

и уравнение (7) перепишется так:

$$\frac{1}{W(C_l)}\frac{\partial Z_k}{\partial C_k^0}-\frac{V^0}{W(C_l^0)}+\int\limits_{V^0C_k^0}^{Z_k}\sum_{1}^{n}\frac{\partial}{\partial C_i}\left[\frac{1}{W(C_l)}\right]\frac{\partial C_i}{\partial C_k^0}\,{}_{C_i^0,\,V^0}\,dZ_k=0. \tag{8}$$

Пусть наряду с C_k^0 варьируется начальная концентрация другого компонента j, C_j^0 (при постоянных других начальных концентрациях и постоянной V^0). Тогда

$$\frac{1}{W(C_l)}\frac{\partial Z_k}{\partial C_j^0}+\int\limits_{V^0C_k^0}^{Z_k}\sum_{1}^{n}\frac{\partial}{\partial C_i}\left[\frac{1}{W(C_l)}\right]\left(\frac{\partial C_i}{\partial C_j^0}\right)_{C_i,\,V^0}dZ_k=0. \tag{9}$$

Варьируя начальную скорость потока при неизменном составе на входе, аналогично предыдущему, получим

$$\frac{1}{W(C_l)}\frac{\partial Z_k}{\partial V^0}-\frac{C_k^0}{W(C_l^0)}+\int\limits_{V^0C_k^0}^{Z_k}\sum_{1}^{n}\frac{\partial}{\partial C_i}\left[\frac{1}{W(C_l)}\right]\left(\frac{\partial C_i}{\partial V^0}\right)_{C_i^0}dZ_k=0. \tag{10}$$

Введя частные производные $\left(\frac{\partial C_i}{\partial C_k^0}\right)_{C_i^0,\,V^0}$, $\left(\frac{\partial C_i}{\partial C_j}\right)_{C_i^0,\,V^0}$, $\left(\frac{\partial C_i}{\partial V^0}\right)_{C_i^0}$, найденные посредством дифференцирования (4) и (5), под интегралы уравнений (8), (9) и 10) и исключая вновь полученные интегралы совместным решением этих уравнений, найдем*

$$\frac{W(C_l)}{W(C_l^0)}=\frac{1}{V^0\nu_k}\sum_{1}^{n}\frac{\partial Z_k}{\partial C_i^0}\left(\nu_i-\frac{\Sigma\nu_i}{\Sigma C_i^0}\cdot C_k^0\right)+\frac{1}{V^0}\,\frac{\Sigma\nu_i}{\nu_k\Sigma C_i^0}\,\frac{\partial Z_k}{\partial\ln V^0}. \tag{11}$$

Уравнение (11) представляет собою решение задачи, при условии, что начальные концентрации компонентов являются независимыми, т. е. при варьировании одной из них все остальные остаются постоянными. Освободимся теперь от этого ограничения.

Введем безразмерную начальную концентрацию

$$\sigma_l=\frac{C_l^0}{C_n^0}, \tag{12}$$

где C_n^0 — начальная концентрация одного из компонентов смеси.

Пусть варьирование начальной концентрации одного из компонентов производится при сохранении постоянными отношений концентраций всех остальных компонентов к C_n^0. Тогда производная переменной Z_k по начальной концентрации любого компонента C_l^0 будет равна

* Детали вывода приводятся в приложении.

$$\left(\frac{\partial Z_k}{\partial C_i^0}\right)_{C_j^0} = \left(\frac{\partial Z_k}{\partial \sigma_1}\right)_{\sigma_2, \sigma_3, \ldots, \sigma_n; p} \cdot \left(\frac{\partial \sigma_1}{\partial C_i^0}\right)_{C_j^0} + \left(\frac{\partial Z_k}{\partial \sigma_2}\right)_{\sigma_1, \sigma_3, \ldots, \sigma_n; p} \cdot \left(\frac{\partial \sigma_2}{\partial C_i^0}\right)_{C_j^0} + \\ + \left(\frac{\partial Z_h}{\partial \Sigma C_i^0}\right)_{\sigma_1, \sigma_2, \ldots, \sigma_n} \cdot \left(\frac{\partial \Sigma C_i^0}{\partial C_i^0}\right)_{C_i^0} \text{ при } j \neq i \text{ *.} \tag{13}$$

Из уравнения (12) следует, что

$$\frac{\partial \sigma_i}{\partial C_i^0} = \frac{1}{C_n^0}; \quad \left(\frac{\partial \sigma_i}{\partial C_j^0}\right)_{C_j^0} = 0 \text{ при } i \neq j; \quad \left(\frac{\partial \sigma_i}{C^0}\right)_{C_j^0} = -\frac{\sigma_i}{C_n^0} \text{ и } \frac{\partial \Sigma C_i^0}{\partial C_i^0} = 1. \tag{14}$$

Подставляя отношения (14) в уравнение (13), имеем

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial Z_k}{\partial C_i^0}\right)_{C_j^0} &= \frac{\partial Z_k}{\partial \sigma_i} \cdot \frac{1}{C_n^0} + \frac{\partial Z_k}{\partial \Sigma C_i^0} && \text{при } j \neq i, \\ \left(\frac{\partial Z_k}{\partial C_n^0}\right)_{C_j^0} &= -\frac{1}{C_n^0} \sum_1^{n-1} \frac{\partial Z_k}{\partial \sigma_i} \cdot \sigma_i + \frac{\partial Z_k}{\partial \Sigma C_i^0} && \text{при } j \neq i. \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Суммируя (15), согласно уравнению (11), получаем окончательно

$$\frac{W(C_i)}{W(C_i^0)} = \frac{1}{V^0 C_n^{0 \nu_k}} \sum_1^{n-1} \frac{\partial Z_h}{\partial \sigma_l} (\nu_l - \nu_n \sigma_l) + \frac{\sum_1^n \nu_i}{C_n^{0 \nu_k} \sum_1^n C_i^0} \frac{\partial Z_k}{\partial \ln V^0}. \tag{16}$$

Уравнение (16) содержит величины, которые могут быть точно определены при измерениях, а именно начальную и конечную скорости потока и начальные и конечные концентрации компонентов. В него не входят такие величины, как длина реакционной зоны или «время контакта», которые не всегда могут быть определены в достаточной мере точно, особенно при гомогенных газовых реакциях.

Для определения вида $W(C_i)$ с помощью уравнения (16)

1) необходимо чтобы диапазон варьирования начальных концентраций был достаточно широк для того, чтобы можно было определить необходимое число значений производной $\frac{\partial (C_k V)}{\partial \sigma_i}$;

2) если при реакции происходит изменение объема, то наряду с варьированием начальных концентраций, необходимо также варьировать начальную скорость потока V^0 **;

3) при варьировании начальных концентраций измерения следует производить при постоянной начальной скорости V^0;

4) варьирование концентраций какого-либо компонента необходимо производить так, чтобы отношения всех других к одной из них сохранялись постоянными;

5) опыт следует вести так, чтобы в реакционную зону вводились все компоненты реакции, в том числе все продукты реакции.

* Последний член уравнения (13) учитывает изменение давления, которое произошло бы при изменении начальной концентрации i-го компонента и сохранении постоянными всех остальных и объема смеси, т. е. скорости потока.

** Это требование не приводит, как правило, к усложнению эксперимента, так как обычно (особенно, в гетерогенных каталитических реакциях) при определении порядка реакций, нельзя ограничиться только варьированием концентраций, а приходится также варьировать объемную скорость. Очевидно, что в отсутствии изменения объема, когда $\Sigma\nu_i = 0$, необходимость в варьировании V^0 и измерении V, в принципе отпадает.

Очевидно, что изложенный метод расчета применим при любом виде $W_l(C_l)$.

Если искомая функция $W(C_l)$ имеет вид $W(C_l)=kC_1^{\alpha_1}C_2^{\alpha_2}\ldots$, то

$$\frac{W(C_l)}{W(C_l^0)}=\left(\frac{C_1}{C_1^0}\right)^{\alpha_1}\cdot\left(\frac{C_2}{C_2^0}\right)^{\alpha_2}\ldots, \tag{17}$$

где $C_1^0, C_2^0, \ldots$ — начальные концентрации соответствующих компонентов смеси.

Рассмотрим схему проведения расчета (17) на примере трехкомпонентной системы. Согласно условиям опыта, меняется значение начальной концентрации, например, второго компонента при сохранении постоянным отношения начальной концентрации первого компонента к третьему, т. е. $\sigma_1=\mathrm{const}$.

Измеряя конечные концентрации для различных значений C_2^0 при одних и тех же значениях V^0, определяем зависимость $C_kV \div C_2^0$. Находим для определенных значений C_kV и C_1^0 и C_2^0 графическим или численным дифференцированием значения производных $\frac{\partial(VC_k)}{\partial\sigma_2}$. Аналогично поступаем, варьируя C_1^0. Далее определяется зависимость $C_k \div V^0$ и дифференцированием находятся величины производных $\frac{\partial(VC_k)}{\partial(\ln V^0)}$ для тех же значений C_kV. Подстановкой найденных численных значений в уравнение (17) находим α_l.

Изложенный метод расчета, как это очевидно, позволяет варьировать начальные концентрации компонента в произвольно широких пределах, поскольку он учитывает влияние на скорость реакции изменения начальных концентраций компонентов, связанное с варьированием одной из них*. Эта возможность является существенной, особенно когда можно ожидать изменения порядка реакции вследствие приближения к равновесию, либо вследствие адсорбционных эффектов в гетерогенных каталитических реакциях. Поскольку в уравнение (16) не входит длина реакционной зоны или связанное с ней время пребывания газа в зоне реакции, метод может оказаться удобным при определении скоростей гомогенных газовых реакций, для которых эти величины не могут быть строго определены.

2. Учет обратной реакции

В случае заметного протекания обратной реакции скорость реакции выражается уравнением

$$W(C_l)=k_1\prod_i C_i^{\alpha_i}-k_2\prod_i C_i^{\beta_i}, \tag{18}$$

где k_1 и k_2 — константы скорости прямой и обратной реакции.

Используя условие равновесия $W(C_l)=0$, можно провести следующее упрощающее преобразование.

Так как при равновесии $k_1\prod_i C_i^{\alpha_i}=k_2\prod_i C_i^{\beta_i}$, то

$$K=\frac{k_1}{k_2}=\frac{\prod_i C_{i\,\text{рав}}^{\beta_i}}{\prod_i C_{i\,\text{рав}}^{\alpha_i}}=\prod_i C_{i\,\text{рав}}^{\nu_i}, \tag{19}$$

где K — константа равновесия.

* Пренебрежение взаимозависимостью начальных концентраций, иногда допускаемое при расчете опытных данных, как это очевидно, может внести ошибку при определении порядка реакции по варьируемому компоненту.

Подставляя значение $k_2 = \frac{k_1}{K}$ в уравнение (18) и преобразуя его, имеем

$$W(C_i) = k_1 \prod_i C_i^{\alpha_i} \left(1 - \frac{\prod_i C_i^{\nu_i}}{K}\right); \qquad (20)$$

здесь C_i — значения концентраций на выходе из реакционной зоны.

Для $W(C_i^0)$, очевидно, будем иметь

$$W(C_i^0) = k_1 \prod_i C_i^{0\alpha_i} \left(1 - \frac{\prod_i C_i^{0\nu_i}}{K}\right). \qquad (21)$$

Деля уравнение (20) на уравнение (21), получим

$$\frac{W(C_i)}{W(C_i^0)} = \prod_i \left(\frac{C_i}{C_i^0}\right)^{\alpha_i} \frac{K - \prod_i C_i^{\nu_i}}{K - \prod_i C_i^{0\nu_i}}. \qquad (22)$$

Таким образом в уравнении (16) возникает лишь дополнительный множитель $\frac{K - \prod_i C_i^{\nu_i}}{K - \prod_i C_i^{0\nu_i}}$, который легко рассчитывается из данных для равновесия и соответствующих концентраций на входе и выходе из реакционной зоны*.

Часто, особенно в гетерогенных каталитических реакциях, наблюдается торможение скорости реакции продуктами последних. Оно находит свое выражение в появлении в кинетическом уравнении концентрации продукта с отрицательным показателем. Исследование тормозящей роли продукта обычно производится путем добавления продуктов реакции к исходной смеси и установления зависимости скорости реакции от их концентрации. Очевидно, что уравнение (16) охватывает и такие измерения. Порядок расчета таких опытов, очевидно, ничем не будет отличаться от изложенного выше.

3. Варьирование объемной скорости

Остановимся кратко на измерениях кинетики, основанных на варьировании объемной скорости потока, при постоянных начальных концентрациях. В этих случаях при решении интегрального уравнения (1) возникают такие же трудности, вызывающие необходимость в различного рода упрощающих допущениях. Поэтому в ряде случаев расчет экспериментальных данных проще осуществить дифференцированием экспериментальных данных, аналогично предыдущему.

Сформулируем в общей форме соответствующие соотношения**.

---

* При вычислении K из термодинамических данных, следует помнить о правильном выборе наименьшего ν_i. Очевидно, оно должно быть таким, чтобы уравнение (19) действительно было асимптотическим выражением уравнения (18). Этот вопрос подробно рассмотрен Боресковым [1], который показал, что этот выбор может быть сделан при учете числа частиц, участвующих в образовании активного комплекса.

** Способ определения порядка реакции, практически идентичный с излагаемым, неоднократно применялся в ряде работ. Таким образом, излагаемое ниже является лишь более общей и строгой формулировкой такого способа расчета.

Преобразуем уравнение (5) к виду $V = V^0 f\left(C_k, \sum_1^n C_i^0\right)$. Мы получим

$$V = V^0 \frac{\Sigma C_i^0 - \frac{\Sigma \nu_i}{\nu_k} C_k^0}{\Sigma C_i^0 - \frac{\Sigma \nu_i}{\nu_k} C_k}. \tag{23}$$

Подставив уравнение (23) в уравнение (1), найдем

$$X = V^0 \left(\Sigma C_i^0 - \frac{\Sigma \nu_i}{\nu_k} C_k^0\right) \sum_1^n C_i^0 \int_{C_k^0}^{C_k} \frac{dC_k}{W(C_i)\left(\Sigma C_i^0 - \frac{\Sigma \nu_i}{\nu_k} C_k\right)^2}. \tag{24}$$

Дифференцируя уравнение (24) по V^0, получим

$$W(C_i) = -\frac{V^{0^2}}{X} \frac{\sum_1^n C_i^0 \left(\sum_1^n C_i^0 - \frac{\Sigma \nu_i}{\nu_k} C_k^0\right)}{\left(\sum_1^n C_i^0 - \frac{\Sigma \nu_i}{\nu_k} C_k\right)^2} \cdot \frac{\partial C_k}{\partial V^0}. \tag{25}$$

В предельном случае $C_k \frac{\Sigma \nu_i}{\nu_k} \ll \Sigma C_i^0$, что будет иметь место при малых концентрациях (наличие разбавителя), малых степенях превращения или $\Sigma \nu_i = 0$, и уравнение (25) принимает простейший вид *:

$$W(C_i) = -\frac{V^{0^2}}{X} \frac{\partial C_k}{\partial V^0}. \tag{25'}$$

Пользование уравнением (25) требует также графического или численного дифференцирования и, следовательно, варьирования V^0 в достаточно широком интервале.

На первый взгляд кажется, что изложенный метод более чувствителен к разбросу экспериментальных данных, чем способы, основанные на решении уравнения (1). В действительности, в смысле принципиальной точности, эти методы эквивалентны, что вообще следует из однозначности решения уравнения (1). Однако, так как при вычислении возможны ошибки, связанные с усреднением опытных данных, целесообразно производить проверку значений кинетических коэффициентов, полученных изложенным способом, подстановкой найденного выражения для $W(C_i)$ в уравнение (1) и интегрированием последнего.

Изложенный метод расчета опытных данных относится к наиболее распространенным способам варьирования переменных при изучении скорости газовых реакций динамическим методом, а именно варьирования начальных концентраций компонентов при постоянной скорости потока и варьировании начальной скорости потока при постоянном начальном составе. В этом свете изложенный способ может рассматриваться, как формулировка некоторой системы производства таких измерений.

* Уравнение (25'), как легко видеть, получается простым преобразованием $\left(\frac{dx}{V^0}\right)_{V^0} = X d\left(\frac{1}{V^0}\right)_X$ из уравнения (2) при $V = V^0$.

Естественно, что при проточном методе возможны и другие способы варьирования переменных, определяющих скорость реакции, а также различные частные особенности, которых изложенный способ расчета не охватывает *.

Мы лишены возможности проиллюстрировать численным примером метод расчета, относящийся к варьированию начальных концентраций компонентов, так как мы не нашли в литературе экспериментальных данных, удовлетворяющих требованиям этого метода расчета. Однако, как это следует из ряда работ, в которых применялся способ дифференцирования опытных данных, полученных при варьировании времени контакта, такой способ расчета приводит к удовлетворительным результатам**. Это позволяет предполагать, что изложенный способ расчета явится в ряде случаев достаточно эффективным.

Выводы

Сформулирован способ определения вида кинетического уравнения из экспериментальных данных, получаемых при измерении скорости газовых реакций динамическим (струевым) методом.

Изложенный способ заключается в замене интегрального уравнения, формулирующего задачу, дифференциальным уравнением, содержащим отношение скоростей реакций при различных концентрациях.

Способ расчета относится к методу измерений, основанном на варьировании начальных концентраций компонентов и начальной скорости газового потока.

Приложение

Приведем некоторые промежуточные выкладки. Значения частных производных, выходящих под интегралы уравнений (8), (9) и (10) получаем дифференцированием равенств (4) и (5):

$$\frac{\partial C_i}{\partial C_k^0} = -\frac{\nu_i}{\nu_k}\cdot\frac{V^0}{V} - \frac{C_i}{V}\,\frac{\partial V}{\partial C_k^0} \quad \text{при } i \neq k,$$

$$\frac{\partial V}{\partial C_k^0} = \frac{V^0\left(1-\frac{\Sigma\nu_i}{\nu_k}\right)-V}{\Sigma C_i^0}.$$

При этом учтено, что $\frac{\partial \Sigma C_i^0}{\partial C_i^0}=1$ (при условии, что начальные концентрации независимы).

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{\partial C_j}{\partial C_i^0} = -\frac{C_j}{V^0}\,\frac{\partial V}{\partial C_i^0} \quad \text{при } i \neq j \text{ и } i \neq k \\
&\frac{\partial V}{\partial C_i^0} = \frac{V^0}{\Sigma C_i^0} - \frac{V}{\Sigma C_i^0} \\
&\frac{\partial C_j}{\partial C_j^0} = \frac{V^0}{V} - \frac{C_j}{\Sigma C_i^0}\left(1-\frac{V^0}{V}\right) \\
&\frac{\partial C_i}{\partial V^0} = \frac{1}{V}\left(C_i^0 - \frac{\nu_i}{\nu_k}C_k^0\right) - \frac{C_i}{V}\,\frac{\partial V}{\partial V^0} \\
&\frac{\partial V}{\partial V^0} = \frac{\Sigma C_i^0 - \frac{\Sigma\nu_i}{\nu_k}C_k^0}{\Sigma C_i^0}
\end{aligned}\right\} \qquad \text{(a)}$$

---

* См., например, работу Баландина [2].

** См., например, работы Борескова и Соколовой [3], Кричевской [4] и Дозе [5].

Исключение интегралов из уравнений (8), (9) и (10) производится следующим образом. После подстановки в эти уравнения формул (а) умножаем уравнение (9) на $\frac{\nu_i}{\nu_k}$ и суммируем по всем i, кроме k-го. Полученное уравнение складываем с уравнением (8). Получаем

$$\frac{1}{W(C_i)}\sum_1^n \frac{\partial Z_k}{\partial C_i^0}\cdot\frac{\nu_i}{\nu_k} - \frac{V^0}{W(C_i^0)} + \frac{\Sigma\nu_i}{\nu_k\Sigma C_i^0}\int_{V^0C_i^0}^{Z_k}\sum_1^n\frac{\partial}{\partial C_i}\left[\frac{1}{W(C_i)}\right]C_i dZ_k = 0. \qquad \text{(b)}$$

Далее уравнение (10) умножаем на V^0 и вычитаем на уравнения, полученного умножением уравнения (9) на $\left(C_i^0 - \frac{\nu_i}{\nu_k}C_k^0\right)$ и просуммированного по всем i. Получаем следующие уравнения:

$$\frac{1}{W(C_i)}\sum_1^n C_i^0\frac{\partial Z_k}{\partial C_i^0} - \frac{1}{W(C_i)}C_k^0\sum_1^n\frac{\nu_i}{\nu_k}\frac{\partial Z_k}{\partial C_i^0} - \frac{V^0}{W(C_i)}\frac{\partial Z_k}{\partial V^0} + \frac{C_k^0V^0}{W(C_i)} +$$

$$+\left(1-\frac{\Sigma\nu_iC_k^0}{\nu_k\Sigma C_i^0}\right)\int_{V^0C_k^0}^{Z_k}\sum_{j=1}^n\frac{\partial}{\partial C_i}\left[\frac{1}{W(C_i)}\right]C_j dZ_k = 0 \qquad \text{(c)}$$

Комбинируя уравнение (b) с уравнением (c), после преобразований получаем уравнение (11).

Физико-химический институт
им. Карпова
Москва

Поступила
5.X.1946

ЛИТЕРАТУРА

1. Боресков, Журн. физ. хим. 19, 92, 1945.
2. Баландин, Журн. общ. хим. 12, 153, 1942.
3. Боресков и Соколова, Журн. физ. хим., 18, 87, 1944.
4. Крическая, Журн. физ. хим. 21, 287, 1947.
5. Dohse, Z. Phys. Chem. 8, 159, 1930

СТРУКТУРА ХРОМОВОГО КАТАЛИЗАТОРА

В. И. Оборин и Н. В. Лебедева

При изучении различных катализаторов для крекинга нефтепродуктов были исследованы хромовые катализаторы, о которых в литературе имеется сравнительно мало данных [1]. Структура активного центра катализатора может быть вскрыта при помощи экспериментального метода, разработанного в теории „активных ансамблей“ Кобозева [2,3]. Данная работа предусматривала изучение окислов хрома для выявления их активности как катализаторов крекинга и, кроме того, для установления величины и характера активного ансамбля.

Экспериментальная часть

Носителем служил гель кремневой кислоты, изготовленный по методу Гайера [4]. Для получения концентраций ниже 1% (по хрому) сформированный, высушенный и прокаленный в течение 2 часов при 550° гель 24 часа пропитывался растворами азотнокислого хрома различной нормальности. После этого катализатор промывался водой от избыточного раствора $Cr(NO_3)_3$, просушивался и прокаливался в течение 6 часов при 550°. Для получения концентрации хрома выше 1%-ной влажный гель кремневой кислоты тщательно смешивался с предварительно осажденным и промытым гидратом окиси хрома. Затем производилось формирование, просушивание и прокаливание катализатора.

Как правило, катализаторы, содержащие более 1,5% Cr, окрашены в зеленый цвет, характерный для Cr_2O_3; при содержании хрома ниже 0,9% окраска изменялась от темножелтой, почти коричневой, до светложелтой. Катализаторы с промежуточным содержанием хрома имели пеструю окраску с преобладанием или зеленого, или желтого цвета. В процессе прокаливания во всех случаях наблюдалось образование коричневых окислов хрома, окраска которых переходила затем или в зеленую, или в желтую. Можно сделать заключение, что при прокаливании мы имели дело с окислительно-восстановительными процессами, в результате чего получились окислы хрома с различной степенью окисления.

Имеются указания [5] на то, что при прокаливании гидроокиси хрома или азотнокислой соли вначале, при температуре около 200°, происходит окисление хрома с образованием промежуточных окислов $Cr_2O_3 \cdot CrO_3$ коричневого цвета. При 500° получается соединение $Cr_2O_3 \cdot 2CrO_3$ и только при более сильном прокаливании может итти отщепление кислорода.

Наши опыты показывают, что при малом содержании хрома окислительный процесс проходит глубже, в результате чего получаемые катализаторы в преобладающем количестве содержат шестивалентный окисел хрома. Это подтверждает и химический анализ.

Испытание катализаторов на активность производилось посредством крекинга газойля (фракции с началом кипения 240°). Установка для крекинга была аналогична описанной Лариным [6]. Крекинг вели в течение часа при температуре 450° и объемной скорости газойля порядка 0,65. С каждым катализатором проводилось четыре крекинга, после каждого из них производилась регенерация горячим воздухом в течение 1 часа при температуре 550°. Продукт, полученный в результате крекинга, подвергался разгонке по Энглеру.

Поскольку в катализаторе, вне зависимости от его приготовления, одновременно присутствовали окислы и шести- и трехвалентного хрома, требовалось решить, какой из них является активным. Для этого был произведен расчет удельной активности по отношению к суммарному содержанию хрома и содержанию шестивалентного хрома (графы 6 и 7 таблицы). Эти же цифры нанесены на график в виде кривых удельной активности.

В катализаторах 11 и 13 содержание шестивалентного хрома почти одинаково, содержание же трехвалентного резко разнится. Удельная

Таблица 1

№ катализатора	% Cr^{+6}	% Cr^{+3}	Объемная скорость	Средняя активность, в % крекинга	Удельная активность		Цвет катализатора
					Cr^{+6}	ΣCr	
7	0,053	0,007	0,642	2,5	47,6	42,1	Светло-светложелтый
6	0,085	0,014	0,639	7,7	90,3	77,5	Светложелтый
5	0,106	0,028	0,664	13,4	126,6	100,0	Светложелтый
3	0,183	0,036	0,680	14,3	78,1	65,3	Желтый
2	0,237	0,067	0,636	13,9	58,3	45,2	Желтый
8	0,371	0,029	0,644	12,4	33,5	31,0	Темножелтый
9	0,463	0,049	0,638	8,9	19,1	17,3	Темножелтый
1	0,456	0,064	0,631	15,6	35,0	30,7	Темножелтый
10	0,865	0,065	0,672	8,8	10,2	9,8	Темножелтый с незначительными зелеными включениями
11	1,020	0,090	0,643	12,9	12,6	11,7	Темножелтый с значительными зелеными включениями
16	0,820	0,480	0,703	12,1	14,7	9,3	Зелено-желтый
15	0,820	0,990	0,682	7,9	9,6	4,3	Зеленый с желтыми включениями
14	0,863	3,737	0,577	11,7	13,5	2,5	Зеленый
13	0,990	5,510	0,610	11,1	11,2	1,7	Зеленый

активность по шестивалентному хрому также близка, по суммарному же хрому удельная активность много меньше у катализатора с большим содержанием трехвалентного хрома. То же можно сказать и о катализаторах 15 и 16. Повышение содержания трехвалентного хрома в пер-

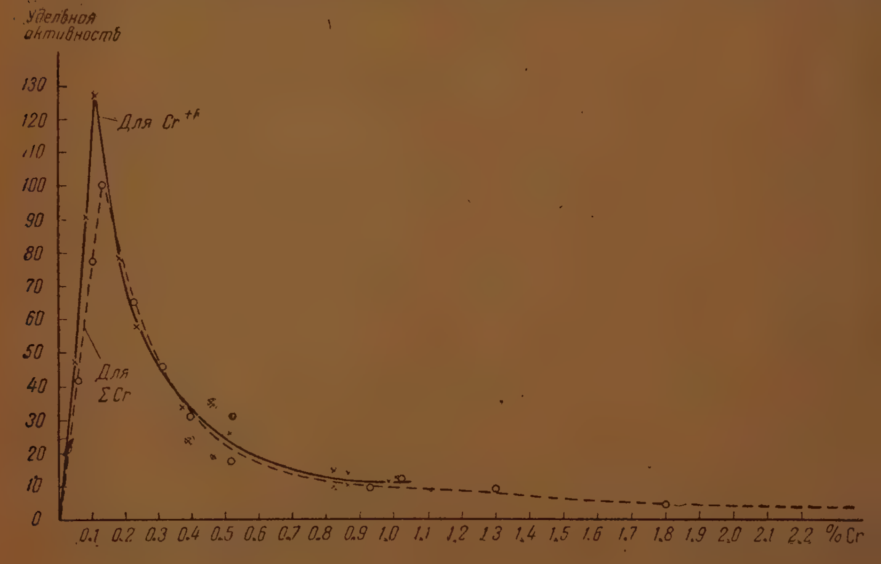


Рис. 1

вом из них понижает удельную активность. Это же подтверждает сравнение катализаторов 10 и 14. Отсюда можно заключить, что активным веществом проводящим крекинг, повидимому, является шестивалентный окисел хрома, в то время как трехвалентный окисел не только не про-

являет своей активности, но даже снижает активность шестивалентного окисла. Об этом же свидетельствует и вид катализатора, выгруженного после крекинга: желтый катализатор, содержащий шестивалентный хром, сплошь покрыт коксом, так что вся его поверхность участвует в процессе крекинга. Зеленый катализатор остается таким же, как и до крекинга, и кокса на нем почти не заметно. Катализатор смешанной окраски покрыт коксом только в местах наличия желтой окраски.

Кривые удельной активности имеют один максимум, соответствующий содержанию в катализаторе 0,106% Cr^{+6} и 0,028% Cr^{+3}. Значит, имеется один активный ансамбль, составленный более чем из одного атома.

Расчет величины активного ансамбля по формулам, имеющимся в работе Кобозева [2], показывает, что в нашем случае активный ансамбль состоит из пяти атомов хрома. Наряду с этим мы имеем данные анализа о количестве трех- и шестивалентных атомов хрома в катализаторе при максимуме удельной активности. Их отношение ($Cr^{+3}:Cr^{+6}$) порядка 1 : 4. При таком соотношении химическая формула имеет вид: $Cr_2O_3 \cdot 8CrO_3$, что соответствует литературным данным [5].

Из 10 атомов хрома приведенной выше формулы лишь половина будет оказывать воздействие на подвергающуюся крекингу органическую молекулу. Действительно, молекула Cr_2O_3 по своей структуре не дает возможности обоим атомам хрома быть в одном ансамбле, так как кислородные атомы создают и геометрический и энергетический барьеры, не позволяющие органической молекуле оказаться под воздействиям обоих атомов хрома. Поэтому в один ансамбль должен войти один атом хрома из молекулы Cr_2O_3 и соседние атомы хрома из других молекул. Другими, соседними молекулами, окружающими молекулу Cr_2O_3 со стороны одного Cr^{+3}, будут четыре молекулы CrO_3 с их четырьмя атомами Cr^{+6}.

Таким образом, активный ансамбль состоит из одного атома Cr^{+3} и четырех атомов Cr^{+6}, что и подтверждает „флюктуационный анализ“.

Для расчета активного ансамбля в исследуемых катализаторах необходима малая степень заполнения поверхности носителя активным веществом в пределах мономолекулярного слоя. В наших экспериментах степень заполнения невелика, что можно подтвердить следующими расчетами. Как среднее из различных измерений, примем величину поверхности силикагеля равной 300 м² на 1 г. Площадь, занятую молекулой окиси хрома, будем считать равной $28 \cdot 10^{-16}$ см², тогда степень заполнения в максимуме активности при содержании общего хрома 0,134% составит 0,0177.

При любой степени заполнения не все атомы активного вещества входят в состав активных ансамблей. В частности, расчет максимума удельной активности показывает, что активные ансамбли образуют лишь 0,179 общего количества атомов хрома, чем объясняется незначительная активность хромового катализатора при крекинге газойля.

Небольшая активность катализатора может быть объяснена также значительной величиной активного ансамбля (5 атомов), при котором вероятность попадания органической молекулы под воздействием всех пяти атомов ансамбля незначительна.

Выводы

1. Основным активным веществом является шестивалентный окисел хрома, а потому повышение концентрации трехвалентного окисла не вызывает увеличения активности катализатора.

2. Так как окислительные процессы при приготовлении катализатора в значительной степени проходят лишь при малом содержании хрома, получить катализатор с содержанием шестивалентного хрома более 1% не представилось возможным. Катализатор с большим содержанием хрома состоит в основном из Cr_2O_3, активность которого ничтожна.

3. Активный ансамбль хромового катализатора для процесса крекинга состоит из пяти атомов, благодаря чему трудно ожидать высокой активности такого катализатора.

Грозненский нефтяной институт
Грозный

Поступила
2. IX. 1946

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Д. Тиличеев, Химия крекинга, 1941.
2. Н. И. Кобозев, Журн. физ. хим. 13, № 1, 1939.
3. Н. И. Кобозев, Журн. физ. хим. 19, № 1—2, 1945.
4. Gayer, Ind. Chem 26, 1122, 1933.
5. Muspratt's Chemie Bd 11, 680
6. А. Я. Ларин, Изв. АН СССР, ОТН, № 10—11, 1944.

ИЗМЕРЕНИЕ ЕМКОСТИ РТУТНОГО ЭЛЕКТРОДА В РАСТВОРАХ ХЛОРИДОВ, БРОМИДОВ И ИОДИДОВ С ПОМОЩЬЮ КОММУТАТОРНОГО МЕТОДА

Т. И. Борисова и М. А. Проскурнин

В одной из предыдущих наших работ [1], посвященных измерению емкости ртутного электрода в переменном токе, на кривых зависимости емкости от потенциала было обнаружено сильное возрастание величины емкости при крайней анодной и катодной поляризации и максимум аноднее нулевой точки заряда. В разбавленных растворах хлористого калия Ворсина и Фрумкин [2] несколько иным методом обнаружили минимум емкости при потенциале нулевого заряда. Для уточнения зависимости формы кривых от концентрации раствора в настоящей работе была измерена емкость ртутного электрода в растворах солей различной концентрации.

Электрический метод измерений сводился к прямому определению изменения потенциала электрода при его заряжении; самый процесс заряжения ртутного электрода и измерение получаемого на нем изменения напряжения происходили не одновременно, а с помощью механического коммутатора ячейка последовательно переключалась с заряда на измерение. Отсутствие тока в момент измерения позволяло исключить вредное влияние омического сопротивления плохо проводящих растворов. Как известно, в таких системах при заряжении электрода падение напряжения на сопротивлении делается чрезмерно большим, значительно превышающим собственно поляризацию электрода. Так, например, для раствора, обладающего удельным сопротивлением в $10^5\,\Omega$, что соответствует приблизительно 10^{-4} N концентрации нейтральной соли, на расстоянии в 0,5 мм, до которого можно подвести зонд к поверхности ртути, при пропускании переменного тока, происходит падение напряжения $V_{\text{перем.}} = ri$, где $r = 10^5 \cdot 0{,}05 = 5000\,\Omega$. Величина емкостного сопротивления двойного слоя в 20 μF на 1 см² в переменном токе в 50 периодов составляет

$$r_C = \frac{1}{2 \cdot 3,14 \cdot 50 \cdot 20 \cdot 10^{-6}} = 160\,\Omega.$$

Следовательно, при заданном падении напряжения в двойном слое, равном 10 mV, в растворе на расстоянии 0,5 мм оно будет равным уже 300 mV. Из работы Ворсиной и Проскурнина [3] видно, что для преодоления трудностей, возникающих при измерениях в растворах с большим сопротивлением, авторы применили для заряжения электрода более длиннопериодные токи, что изменило в благоприятном направлении соотношение между величиной сопротивления измеряемой емкости по сравнению с омическим сопротивлением раствора. Однако коммутаторный метод наиболее пригоден для изучения поляризационной емкости электродов в системах, обладающих очень большим сопротивлением. Возникающая ошибка зависит только от неравномерности поляризации электрода.

Разработанный нами вариант коммутаторного метода делал возможным проведение измерений до разбавлений порядка $10^{-4}\,N$. При соответствующем усовершенствовании конструкции коммутатора предел этот может быть значительно расширен.

Схема измерительной установки изображена на рис. 1. Поверхность ртути в стеклянной чашечке *H* поляризовалась через электрод *M* от потенциометра *P* до любого потенциала, при котором определяется емкость двойного электрического слоя, и затем через тот же электрод *M* от разряжающегося конденсатора *C* пропускался положительный или отрицательный импульс с таким расчетом, чтобы создающаяся на границе ртуть/раствор переменная разность потенциалов не превышала в средней части кривой 10mV. Величина переменной амплитуды тока определялась путем сравнения с включенным в измерительную цепь потенциометром, с которого можно было снимать устойчивые напряжения до 70 mV. Применяемый для получения переменных импульсов слюдяной конденсатор представлял собой магазин емкости от 0,001 до 5 μF, обладающий высокой изоляцией. В процессе измерения этот конденсатор непрерывно подзаряжался до 100 V от сухих анодных батарей. Для исключения влияния процесса подзарядки на поляризацию электрода, подзарядка осуществлялась через большое сопротивление, равное $3\cdot10^8\Omega$, током, не превышающим $3\cdot10^{-7}$ A. Полнота разряда поляризующего конденсатора при каждом импульсе контролировалась электростатическим вольтметром.

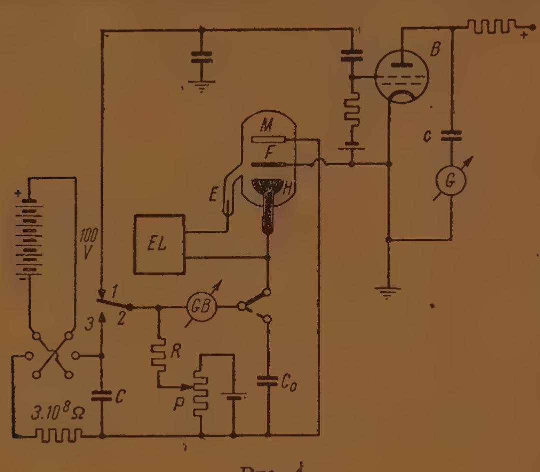


Рис. 1

Применявшийся в данной работе коммутатор (рис. 1) состоял из двух металлических пластин *1* и *3* и подвижной пружинящей пластины *2*, находящейся между ними. Пластины закреплялись на фарфоровой запарафинированной трубке, помещенной в заземленный экран. Для лучшего контактирования были взяты платиновые контакты. Оттягивая вниз подвижную пластину *2*, приводили ее в контакт с пластиной *3*. В момент их соприкосновения конденсатор, разряжаясь, заряжал в 1 положении переключателя ртутный электрод или во 2 положении — эталонный конденсатор. При возвращении подвижной пластины *2* к исходному положению — контакту с верхней пластиной *1*, измеряемая амплитуда или с обкладок эталонного конденсатора или с ртутного и вспомогательного платинового электрода *F* подавалась на усилитель *B*. Измерения производились со следующей чувствительностью: на 1 mV подаваемого напряжения 2 μA. Это позволяло при пользовании короткопериодным гальванометром получать измеряемые отклонения в несколько сот делений по шкале. Период этого гальванометра был равен 0,7 сек.

Применяемый коммутатор, с ручным переключением электрода с заряжения на измерение, делал возможным производить измерение примерно через 0,01 сек. после прекращения поляризации электрода.

Так как сопротивление цепи в принятом способе сравнения с эталоном не изменяется, то измеряемое отношение амплитуд на ртутном электроде и эталоне обратно пропорционально емкостям.

Конденсатор, помещенный перед гальванометром, служил для элиминирования постоянной составляющей поляризующего тока. Эталонный конденсатор C_0 представлял собой магазин емкости на 100 μF.

Величина постоянной поляризации измерялась относительно нормального каломельного электрода *E* с помощью лампы электрометра Т-114. Преимущество такого метода измерения перед обычно применяющейся компенсационной схемой заключалось в практически полном отсутствии потребления тока в момент измерения.

Цепи постоянной и переменной поляризации были разделены высоким омическим сопротивлением *R*. И все же приходилось считаться с некоторым, — правда, весьма незначительным — разветвлением тока. Поэтому мы производили измерение силы тока поляризующих импульсов баллистическим гальванометром *GB*, помещенным за точ

ой разветвления. Результаты измерений показали, что отношение силы токов, проодящих при одинаковых импульсах через ртутный электрод и эталон емкости, в больинстве опытов оказывалось близким к единице. Следовательно, почти все количество оляризующих импульсов затрачивалось на заряжение испытуемого электрода или талона емкости.

Величина исследуемой поверхности, вычисленная с учетом кривизны мениска, авнялась 4,1 см².

Поверхность ртути перед каждым измерением полностью обновлялась. Опыты тавились в атмосфере водорода, тщательно вымороженного жидким воздухом. Вода ля приготовления растворов бралась дважды перегнанная, с электропроводностью —$2 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$.

Исследуемые соли подвергались перекристаллизации и прогреванию до темпеатуры красного каления. Нагревание иодистого калия производилось в атмосфере одорода. Ртуть применялась дважды перегнанная.

Результаты измерений

Описанным методом были сняты кривые емкости ртутного электрода 1 N растворах хлористого, бромистого и иодистого калия (рис. 2). Ранее [1] нами было высказано предположение, согласно которому аблюдающееся возрастание емкости на анодной ветви кривой при райних измеренных значениях поляриации может быть связано с процессом епрерывно возрастающей деформации онов в электрическом поле двойного лоя. Поэтому естественно было ожиать, что в случае значительно более еформируемых ионов — таких, как Br^- или J^-, подъем анодной ветви криой будет наступать при значительно еньшем положительном потенциале оверхности.

Действительно, рис. 2 показывает, то окончательный подъем анодной етви, предшествующий образованию тутной соли, начинается, например, ля J^- при самых незначительных поожительных потенциалах. В этом слуае подъем промежуточной ветви, соеиняющей катодную и анодную облати, переходит непосредственно в одъем анодной ветви.

Рис. 2

● — 1 N HCl; × — 1N KBr; △ — 1N K

При достаточно большой положиельной поляризации ионы ртути наинают переходить в раствор. Настуающее при этом резкое возрастание илы тока дает непосредственное укаание на наличие побочного электрохиического процесса. Высокие значения мкости в этой области потенциалов олжны быть оценены, как псевдоемость. Этот вопрос был детально рассмотрен в работе Грема [4]. В наших пытах появление «псевдоемкости», связанной с осаждением соли ртути, еста не имело, так как мы обрывали измерения до появления заметых токов анодной поляризации.

Максимум аноднее нулевой точки заряда в 1 N растворе KBr выраен значительно слабее, чем в KCl. Он почти сливается с непосредтвенно за ним следующим анодным подъемом. В 1 N растворе KJ макимум вовсе не наблюдается. В присутствии J^- емкость монотонно озрастает с увеличением положительной поляризации.

Описанным методом были также сняты кривые емкости ртутного электрода в 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3} N хлористом и бромистом калии и в 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}, и 10^{-5} N KJ. Растворы 10^{-4} N и 10^{-5} NKJ готовились на 10^{-3} NKCl Было установлено, что минимальная емкость в 10^{-2} N растворе KCl равна 17 μF на 1 см². Для раствора концентрации 10^{-3} N она делается равной 7,8 μF на 1 см². Как видно из табл. 1, такие значения хорошо согласуются с данными Ворсиной и Фрумкина [2].

Таблица 1

Метод	Минимальная емкость, в μF/см²	
	в 10^{-2} N KCl	в 10^{-3} N KCl
Однопериодный переменный ток (Ворсина и Фрумкин)	16	7,9
Коммутаторный	17	7,8

Следует, однако, отметить, что эти величины емкости могли быть получены лишь в результате весьма тщательной очистки применяемых реактивов. Особенно необходимым оказалось проведение измерений со свежеприготовленными растворами, не хранившимися продолжительное время в стекле.

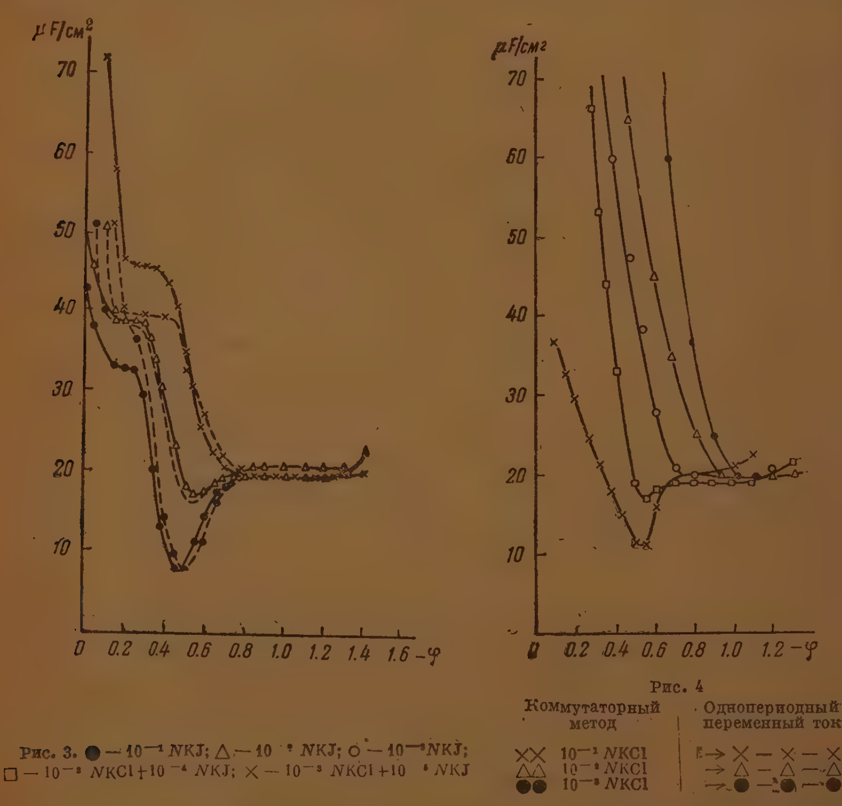


Рис. 3. ● — 10^{-1} NKJ; △ — 10^{-2} NKJ; ○ — 10^{-3} NKJ; □ — 10^{-3} NKCl + 10^{-4} NKJ; × — 10^{-3} NKCl + 10^{-5} NKJ

Рис. 4

На рис. 3 приведены кривые емкости в разбавленных растворах хлористого калия. Пунктиром нанесены значения емкости из данных

Ворсиной и Фрумкина [2], полученных в однопериодном переменном токе. Как видно из чертежа, оба метода дают кривые, совпадающие по форме и величине минимальной емкости. Только значение емкости на анодной площадке по нашим результатам заметно изменяется с концентрацией, тогда как по измерениям в однопериодном токе оно оставалось постоянным в интервале концентрации от 10^{-1} до $10^{-3}\,N$. Однако в более поздней работе [5] Ворсина и Фрумкин установили в растворах бромистого калия и серной кислоте зависимость аналогичную найденной нами.

В полном согласии с выводами работы Ворсиной и Фрумкина [5] находятся результаты наших наблюдений над изменением значения минимальной емкости по мере увеличения адсорбируемости аниона. Так, если в растворах хлористого калия минимум достаточно выражен уже при концентрации $10^{-2}\,N$ (рис. 3), то для Br^- он становится вполне отчетливым лишь при разведениях порядка $10^{-3}N$. В присутствии сильно адсорбирующегося J^- (рис. 4), даже в растворах $10^{-4}\,N$ минимум едва обозначается и лишь при разбавлениях $10^{-5}\,N$ он углубляется до 12 μF на 1 см².

В заключение считаем приятным долгом выразить благодарность акад. А. Н. Фрумкину за постоянный интерес и указания при проведении настоящей работы.

Выводы

Полученные новым методом экспериментальные данные для емкости ртутного электрода в крепких растворах хлористого, бромистого и иодистого калия подтверждают реальность наблюденного в переменном токе максимума анодн.е нулевой точки заряда и подъема анодной ветви кривой вплоть до крайне анодной поляризации, приводящей к растворению ртути. Результаты измерений показывают, что Br^- и, особенно, J^-, легче деформирующиеся, чем Cl^-, дают окончательный подъем анодной ветви кривой емкости значительно раньше, закрывая максимум полностью в растворах иод-иона, и частично, для бром-иона. Данные для разбавленных растворов подтверждают результаты измерений Ворсиной и Фрумкина, произведенные с помощью однопериодного переменного тока и, в частности, появление минимума емкости вблизи точки нулевого заряда.

Физико-химический институт им. Карпова
Лаборатория поверхностных явлений
Москва

Поступила
19. X. 1946

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Борисова и М. Проскурнин, Acta physicochimica URSS. 4, 819, 1936.
2. М. Ворсина и А. Фрумкин, Докл. АН СССР 24, 918, 1939.
3. М. Ворсина и М. Проскурнин, Докл. АН СССР 24, 915, 1939.
4. Grahame, J. Am. Chem. Soc. 63, 1207, 1941.
5. М. Ворсина и А. Фрумкин, Журн. физ. хим. 19, 171, 1945.

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ДЕЙСТВИЯ ОКИСНОГО УГОЛЬНО-МАРГАНЦОВОГО ЭЛЕКТРОДА

П. Д. Луковцев

В связи с установленным в предыдущей работе [1] фактом влияния предварительной эвакуации кислорода на потенциал и кинетику разряда окисного угольно-марганцового электрода представляло интерес изучить зависимость потенциала этого электрода от pH электролита и состава газовой фазы.

В настоящей работе даны результаты измерений потенциалов электродов при замене в газовой фазе кислорода на водород в электролитах с различным pH.

Экспериментальная часть

Потенциалы окисных угольно-марганцовых электродов измерялись компенсационным методом по отношению к водородному электроду в том же растворе. Конструкция прибора позволяла, по желанию, продувать через ячейку с испытуемым электродом кислород или водород. Последние получались электролизом раствора KOH. Для удаления следов водорода в кислороде и следов кислорода в водороде газы пропускались через палладированный силикагель, нагретый до 300°C.

1. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

В начале было исследовано влияние состава газовой фазы на электрохимическое поведение компонентов окисного угольно-марганцового электрода.

В качестве объектов исследования были взяты чиатурская руда, в виде порошка с измельчением —49· +69 отверстий на лин. см и тайгинский графит того же помола, напрессованные в виде брикеток под давлением 100 кг/см² на платиновую сетку или на пленку из смеси графита с опанолом, употребляемую фирмой „Пертрикс" для изготовления галетных батарей, а также монолитный кусок марганцовой руды Курновского месторождения, обточенный на наждаке. Отпрессованные брикетки для предохранения от рассыпания при помещении в электролит покрывались тонкой пленкой из коллодия. Диаметр брикеток 7 мм, толщина от 0,5 до 0,8 мм.

Электролитом служил 4 *N* раствор NH_4Cl с pH=5,5. Результаты измерений сведены в табл. 1, где в столбце 3 даны установившиеся потенциалы (в милливольтах) в атмосфере кислорода, в столбце 4 — потенциалы после замены кислорода водородом, через 6 часов от начала продувания водорода и прекращения продувания кислорода через ячейку с испытуемым электродом, и в столбце 5 — установившиеся потенциалы после дальнейшей замены водорода кислородом.

В тех случаях, когда испытуемый материал не был напрессован на платиновую сетку, место контакта с токоотводящей Pt-проволокой не было погружено в электролит.

Из анализа данных табл. 1 вытекает ряд следствий.

Потенциалы всех исследованных электродов, которые не были на-

Таблица 1

Материал электрода	№ опыта	Потенциалы в милливольтах, в		
		кислороде	водороде	кислороде
1	2	3	4	5
Руда чиатурская на платиновой сетке	1	1 046	692	933
	2	1 058	891	—
Руда чиатурская на графитовой пленке	—	1 050	1 052	1 052
Смесь чиатурской руды с графитом (4 : 1) на сетке	1	1 045	953	—
	2	1 047	951	—
Смесь чиатурской руды с графитом (4 : 1) на пленке	1	1 043	1 045	—
	2	1 046	1 043	—
Руда дурновская (монолитный кусок)	—	1 053	1 049	—
Графит тайгинский на платиновой сетке	1	916	875	892
	2	894	827	—
Графит тайгинский на пленке	1	895	900	—
	2	896	895	—

прессованы на платиновую сетку, не зависят от состава газовой фазы. Следовательно, двуокись марганца и графит не содержат на своей поверхности потенциал-определяющих атомов кислорода, способных легко десорбироваться в атмосфере водорода или взаимодействовать с атомами водорода так, как это имеет место на платиновом электроде.

Изменение в потенциалах электродов, наблюдаемое при замене в газовой фазе кислорода на водород и обратно, связано с наличием платины, находящейся в контакте с MnO_2 или графитом.

Влияние платины на потенциал электрода из двуокиси марганца и графита аналогично хорошо известному влиянию платины на потенциал и адсорбционные свойства беззольного активированного угля в растворах электролитов. Как было показано Фрумкиным и сотр. [2], платина в этом случае действует на уголь электрохимически, т. е. система Pt—уголь—электролит функционирует как локальный элемент, причем платина, заряжаясь в атмосфере водорода отрицательно, сообщает свой потенциал поверхности угля. Подобного рода представления могут быть распространены и на MnO_2, причем в данном случае не имеет значения природа потенциала MnO_2; важно лишь то, что этот потенциал приблизительно на 0,170 V ниже потенциала обратимого кислородного электрода и приблизительно на 0,140—0,160 V выше потенциала графита. При погружении смеси двуокиси марганца с графитом в раствор электролита, как впервые указал Кордеба [3], образуется бесчисленное множество короткозамкнутых микроэлементов. При этом графит поляризуется анодно и его потенциал повышается. Как только потенциал графита приближается к потенциалу MnO_2, действие микроэлементов практически прекращается, и электрод приобретает потенциал, мало отличающийся от потенциала двуокиси марганца. Дальнейшая работа микроэлементов может происходить как за счет диффузии кислорода с поверхности графита, так и за счет окисления находящихся в агломерате примесей, способных окисляться (закись железа, крахмал и т. д.).

При обычных соотношениях между количествами двуокиси марганца и графита в элементе Лекланше (4 : 1) эта работа микроэлементов

вследствие малой электрической емкости графита, по сравнению с емкостью двуокиси марганца, практически не изменяет потенциала MnO_2, и измеряемый потенциал системы MnO_2—графит фактически равен потенциалу двуокиси марганца.

Так как при неактивных марганцовых материалах потенциал, установившийся в результате работы микроэлементов, ниже потенциала обратимого кислородного электрода, то он мало меняется во времени. Присутствие платины в контакте с графитом, или MnO_2, в атмосфере кислорода мало меняет нарисованную здесь картину. Так же, как и графит, платина не дает обратимого кислородного потенциала, и потенциал, устанавливающийся на платине в атмосфере кислорода, приблизительно на 0,200 V ниже потенциала обратимого кислородного электрода.

В случае активных * двуокисей марганца, дающих более высокий потенциал, влияние платины на потенциал может проявиться также и в кислороде. Часто наблюдаемое уменьшение потенциалов искусственных двуокисей во времени может быть объяснено влиянием платины, которая при потенциалах выше потенциала обратимого кислородного электрода должна давать с двуокисью марганца гальваническую пару, в результате чего двуокись будет раскисляться, а на платине будет выделяться кислород. Это раскисление двуокиси марганца будет происходить до тех пор, пока ее потенциал φ_{Mn} не сравняется с величиной потенциала платины, соответствующей этим условиям.

При замене в газовой фазе кислорода на водород, как показывает табл. 1, в отсутствии платины потенциал двуокиси марганца и графита не меняется, вместе с этим не изменяется и потенциал агломерата. Что же касается тех опытов, где присутствует платина, то последняя, заряжаясь в атмосфере водорода отрицательно, возобновляет работу микроэлементов, что приводит к постепенному снижению потенциала у чиатурской руды и графита, а также и у их смеси. Как видно из табл. 1 (столбец 4), это снижение происходит с различной скоростью, причем в одном из образцов чиатурской руды, напрессованной на Pt-сетке, потенциал через 24 часа упал до потенциала обратимого водородного электрода. Различная скорость падения потенциала в водороде и прекращение этого падения, повидимому, обусловлены отравлением поверхности платины. Данные табл. 1 (столбец 5) показывают, что изменение потенциала в водороде не обладает полной обратимостью. Это, вероятно, связано с некоторым раскислением частиц MnO_2, находящихся в непосредственном контакте с платиной.

Независимость потенциалов электродов как из двуокиси марганца, так и из графита, от замены в газовой фазе кислорода на водород, при отсутствии платины, указывает на то, что двуокись марганца и графит не содержат на своей поверхности таких потенциал-определяющих атомов кислорода, которые способны десорбироваться в атмосфере водорода в присутствии электролита при комнатной температуре, т. е. это свидетельствует о прочности связи адсорбированного кислорода с поверхностью MnO_2 и графита. Кроме того, атомы кислорода, находящиеся на поверхности MnO_2 и графита, не взаимодействуют при комнатной температуре с атомами водорода так, как это имеет место на Pt-электроде.

Последнее вытекает также из опытов Глуховской и Бруиса [4], которые нашли для реакции $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$, происходящей на поверхности MnO_2, сравнительно большую величину энергии активации (14,3 kcal/mol).

---

* Активность в настоящей работе характеризуется величиной потенциала в растворе электролита.

2. ВЛИЯНИЕ pH ЭЛЕКТРОЛИТА *

Зависимость потенциала от pH электролита изучалась на трех образцах двуокиси марганца: чиатурская руда, ИДМ и ГАП в $4N$ растворе $(NH_4)_2SO_4$. Изменение pH электролита производилось путем добавления к раствору (соли) NH_4OH или H_2SO_4. По соображениям, изложенным выше, электроды были изготовлены в виде брикетов из марганцовых материалов, напрессованных не на платиновой сетке, а на пленке из смеси графита с опанолом. Место контакта графитированной пленки с платиновым токоотводом не было погружено в электролит. Измерение потенциала производилось по отношению к водородному электроду в том же растворе, причем величина потенциала водородного электрода измерялась по отношению к насыщенному каломельному электроду. Из эдс цепи: водородный электрод — насыщенный каломельный электрод вычислялся pH электролита. Порядок работы был таков. Испытуемый электрод помещался в ячейку с электролитом, через который непрерывно пропускался кислород. Измерения потенциала производились через час, в течение 5-6 часов, а затем через 16 часов, после чего через электролит вместо кислорода продувался водород в течение 5—6 часов.

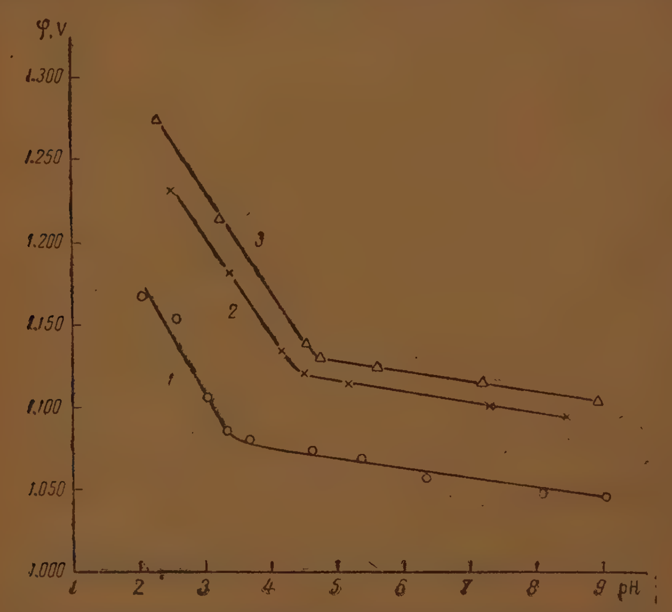


Рис. 1. Зависимость потенциалов окисно-марганцовых электродов от pH электролита:
1 — из чиатурской руды; 2 — из ИДМ; 3 — из ГАП

Как правило, потенциалы в кислороде устанавливались через 2 часа после погружения электрода в электролит и в дальнейшем мало менялись во времени. При этом было замечено, что потенциалы электродов из чиатурской руды в нейтральной и щелочной среде совершенно стабильны, в кислой среде (pH ниже 3) наблюдается слабый рост во времени, до 5—6 mV в сутки. При замене в газовой фазе кислорода на водород в кислой среде потенциал не изменяется, в щелочной же среде происходит малое уменьшение потенциала во времени. Для более активных двуокисей марганца (ИДМ и ГАП) в кислороде в щелочной и нейтраль-

* Экспериментальная часть выполнена при участии лаборанта Л. Н. Максимовой.

ной среде наблюдается слабое падение потенциала со временем и рост потенциала в кислой среде, более заметный, чем в случае чиатурской руды. Замена в газовой фазе кислорода на водород, в этом случае, не изменяет потенциала в щелочной и нейтральной среде, в кислой же среде наблюдается слабое падение потенциала.

На рис. 1 дана зависимость потенциалов окисно-марганцовых электродов, изготовленных из чиатурской руды, ИДМ и ГАП, от pH электролита, измеренных в кислороде через 2 часа после погружения в электролит, по отношению к водородному электроду в том же растворе ($t = 20°$ C). Точки на кривых соответствуют одному опыту со свежеприготовленным электродом.

Из рис. 1 следует, что в щелочной и нейтральной среде имеет место линейная зависимость потенциала электрода от pH электролита для всех трех исследованных образцов MnO_2, мало отличающаяся от зависимости потенциала обратимого водородного (кислородного) электрода от pH. Это следует из того, что кривые φ — pH мало отклоняются от горизонтали. Причем это отклонение для чиатурской руды и ИДМ равно 0,006 V, а для ГАП 0,007 V на единицу pH. В кислой среде зависимость потенциала при pH также линейна, но кривые резко отклоняются от горизонтали и это отклонение достигает у чиатурской руды 0,069 V, у ИДМ 0,060 V, у ГАП 0,061 V на единицу pH.

Если учесть, что потенциал обратимого водородного электрода при этом изменяется на 0,059 V при изменении pH на единицу, получим для зависимости потенциала окисно-марганцового электрода от pH выражение:

$$\varphi = \text{const} - b \cdot \text{pH},$$

с константой b, зависящей от природы двуокиси марганца и резко меняющей свою величину при переходе от щелочной среды к кислой. Значения b при $t = 20°$C приведены в табл. 2.

Таблица 2

Двуокись марганца	Константа b	
	щелочная среда	кислая среда
Чиатурская руда	0,065	0,128
ИДМ	0,065	0,119
ГАП	0,066	0,120

Точка перехода кривых φ — pH от одного наклона к другому зависит от природы двуокиси марганца и лежит в случае чиатурской руды при pH = 3,4, в случае ИДМ при pH = 4,4, а в случае ГАП при pH = 4,75.

Обсуждение результатов

В предыдущей работе [1] было показано, что влияние предварительной эвакуации кислорода на потенциал и кинетику разряда окисного угольно-марганцового электрода может быть объяснено, исходя из стационарности потенциала этого электрода. Было также указано, что уравнение Фрумкина [5] для стационарного потенциала справедливо и для электрода из двуокиси марганца.

Решение уравнений (3), (11) и (12), выведенных в нашей предыдущей работе [1] для нахождения величины стационарного потенциала, требует

знания вида функциональной зависимости скоростей реакции от потенциала и других параметров. В свою очередь, последняя может быть выведена из механизма течения той или иной электрохимической реакции. В этом случае необходимо определить не только природу начальных и конечных продуктов реакции, но и остановиться на каком-либо предположении о механизме реакции и принять, какая из стадий определяет скорость всего процесса.

Наличие у двуокиси марганца металлической проводимости дает основание предполагать, что зерно MnO_2 может реагировать непосредственно с электролитом без посылки в раствор каких-либо ионов марганца. Механизм этого процесса можно представить следующим образом. На электроде из MnO_2, как и на всяком другом электроде с металлической проводимостью, имеется двойной электрический слой, который можно представить себе состоящим из свободных положительных зарядов поверхности двуокиси марганца и гидроксилов, находящихся в растворе. Образование такого двойного слоя может произойти, во-первых, за счет того, что при погружении двуокиси марганца в электролит к атомам кислорода, связанным в решетке MnO_2 и находящимся на поверхности, подходят ионы водорода из раствора. Это приводит к ослаблению связи кислорода с атомами Mn, и кислород оказывается в своеобразном „переходном состоянии", находящимся между связью $> Mn = O$ и $- OH$. Подача или удаление электронов (вследствие металлической проводимости) будет приводить или к образованию гидрокислов и уходу их в электролит, или к упрочнению связи $> Mn = O$ и уходу иона водорода в электролит. Во-вторых, двойной слой может образоваться как следствие ориентации OH'-групп гидратированной MnO_2.

В ряде работ по водородному перенапряжению [6] было показано, что в процессах, происходящих на границе электрод/раствор, существенное значение имеет ионная реакция, на которую влияет электрическое поле двойного слоя. Было показано, что в большинстве случаев определяющей стадией всего процесса является переход протона из раствора на электрод и обратно. Подобные представления могут быть распространены и на кислородный электрод и на электрод из двуокиси марганца. Здесь также определяющей стадией может быть процесс перехода протона, так как образование иона гидроксила и переход его с электрода в раствор эквивалентно переходу протона из раствора на электрод. В соответствии с этим скорости реакций будут равны:

Щелочные растворы | Кислые растворы

$$F_1 = k_1 e^{-\frac{2\alpha\varphi F}{RT}}, \qquad F_1 = k_1 [H^{\cdot}]^4 e^{-\frac{2\alpha\varphi F}{RT}},$$

$$F_2 = k_2 [OH']^2 e^{\frac{2\beta'\varphi F}{RT}}, \qquad F_2 = k_2 [Mn^{\cdot\cdot}] e^{\frac{2\beta\varphi F}{RT}},$$

$$F_3 = k_3 [O] e^{-\frac{2\alpha'\varphi F}{RT}}, \qquad F_3 = k_3 [O] [H^{\cdot}]^2 e^{-\frac{2\alpha'\varphi F}{RT}},$$

$$F_4 = k_4 [OH']^2 e^{\frac{2\beta'\varphi F}{RT}}, \qquad F_4 = k_4 e^{\frac{2\beta'\varphi F}{RT}}, \qquad (15)$$

где $[O]$ — активность адсорбированного кислорода; $[H^{\cdot}]$, $[OH']$ и $[Mn^{\cdot\cdot}]$ — активности ионов $H^{\cdot}$, OH' и $Mn^{\cdot\cdot}$ в растворе; k_1, k_2, k_3, k_4 — константы; α, β, α', β' имеют тот же смысл, что и в теории замедленного разряда ионов водорода, причем $\alpha + \beta = 1$ и $\alpha' + \beta' = 1$.

Активности H_2O и твердых фаз включены в константы. Подставляя значения для скоростей в уравнения (11) и (12) [1] и решая относительно φ, получим следующее уравнение для стационарного потенциала двуокиси марганца *:

---

* Необходимо отметить, что зависимости скоростей реакций от параметров, их определяющих, как они даются уравнением (15) являются приближенными,

$$\varphi = \text{const} + n\frac{RT}{F}\ln[H^{\cdot}] + \gamma\frac{RT}{F}\ln[O] - \Delta\frac{RT}{F}\ln[Mn^{\cdot\cdot}]. \quad (16)$$

начения n, γ, Δ для отдельных частных случаев даны в табл. 3.

Таблица 3

Среда	Соотношение потенциалов	n	γ	Δ
Целочная и нейтральная	$\varphi_{Mn} < \varphi < \varphi_O$	$\frac{1}{\alpha' + \beta}$	$\frac{1}{2(\alpha' + \beta)}$	0
Кислая	$\varphi_{Mn} < \varphi < \varphi_O$	$\frac{1}{\alpha' + \beta}$	$\frac{1}{2(\alpha' + \beta)}$	$\frac{1}{2(\alpha' + \beta)}$
Целочная и нейтральная	$\varphi_{Mn} > \varphi > \varphi_O$	$\frac{1}{\alpha + \beta'}$	0	0
Кислая	$\varphi_{Mn} > \varphi > \varphi_O$	$\frac{2}{\alpha + \beta'}$	0	0

Рассмотрим, вместе с имеющимися в нашем распоряжении экспериментальными результатами, следствия, которые получаются из табл. 3.

1. Экспериментальной проверкой зависимости потенциала окисно-марганцовых электродов от pH электролита занимался ряд исследователей. Полученные результаты для pH, бо́льших 4, суммированы в табл. 4, где даны величины коэффициента перед pH (b) и исследуемый марганцовый материал.

Таблица 4

Автор и литература	Коэффициент b	Материал
Тоуэр [7]	0,059	—
Холлер и Ритчи [8] . .	0,067	Кавказская руда
	0,064	Бразильская руда
Даниэльс [9]	0,075	ИДМ на Pt
Томсон [10]	0,070	Кавказская руда
	0,100	ИДМ
А. Келлер [11]	0,058	Руда
К. Дом [12]	0,063	Чиатурская руда
	0,067	ГАП
Мартин и Гельфрехт [13]	0,100	ИДМ на Pt
Кехун [14]	0,061	Африканская руда

лавным образом вследствие того, что здесь не учитываются изменения активностей вердых фаз. С большим или меньшим приближением подобный вид зависимости коростей реакции от потенциала и состава электролита может быть выведен и из ругих механизмов течения реакции (1) и (2) (см. [1]) в предположении, что опре-еляющими (самыми медленными) стадиями являются процессы, на которые влияет лектрическое поле двойного слоя. Следовательно, исходя из представления о стационарности потенциала может быть получено уравнение (16) с величинами n, Δ и , имеющими иной физический смысл. Однако уравнение (16) не может быть выведено, считая потенциал электрода из двуокиси марганца равновесным.

Из сравнения табл. 2 и 4 видно, что наши экспериментальные данные согласуются с ранее полученными в той части, что дают бо́льшую величину коэффициента перед pH, чем 0,059. Как известно, для равновесных потенциалов (φ_O, φ_{Mn} в щелочных растворах и др.) коэффициент перед pH есть величина постоянная, равная $\frac{RT}{F}\ln 10 = 0{,}059$ V при $t = 20°$ C. В случае действительно равновесных потенциалов эта величина настолько точно воспроизводится на опыте, что ею пользуются при прецизионных измерениях pH.

Несоответствие экспериментально полученных величин коэффициента b для окисных угольно-марганцовых электродов с теоретически вычисленной величиной (0,059 V) некоторые авторы объясняют лишь неточностями эксперимента. Однако, как это следует из табл. 3, если исходить из представления о стационарности измеряемых потенциалов, то окажется, что несоответствие имеет закономерное объяснение, так как величина $\frac{1}{\alpha' + \beta}$ $\left(\text{или } \frac{1}{\alpha + \beta'}\right)$ только случайно может быть равна единице. В данном случае, согласно полученным большинством авторов экспериментальным данным, $\frac{1}{\alpha' + \beta} > 1$ или $\alpha' + \beta < 1$.

2. Для неактивных двуокисей марганца ($\varphi_{Mn} < \varphi < \varphi_O$), в некотором интервале pH и в кислой среде, зависимость стационарного потенциала от pH будет той же, что и в щелочной среде. А это означает, что изменение наклона кривой φ — pH при переходе от щелочной среды к кислой у активных образцов двуокиси марганца ($\varphi_{Mn} > \varphi > \varphi_O$) будет иметь место при бо́льших значениях pH, чем у неактивных. Этот вывод достаточно хорошо подтверждается нашими экспериментальными данными.

3. Влияние на потенциал удаления адсорбированного кислорода наиболее заметно у неактивных двуокисей и в кислой и в щелочной среде. Что же касается активных образцов MnO_2, то присутствие адсорбированного кислорода отражается только на величине коэффициента перед pH. Этот вывод подтверждается данными предыдущей работы [1] и в некоторой степени данными настоящей работы, касающимися влияния замены в газовой фазе кислорода на водород. Наблюдаемые в кислой среде аномалии, повидимому, связаны с изменением активности твердой фазы.

4. Наличие ионов $Mn^{\cdot\cdot}$ в растворе будет оказывать влияние на потенциал электрода только при неактивных двуокисях в кислой среде. Во всех других случаях ионы $Mn^{\cdot\cdot}$, находящиеся в растворе, не должны влиять на потенциал электрода. Однако, так как в слабо кислой и щелочной среде специфическая адсорбция ионов $Mn^{\cdot\cdot}$ может изменить состав (активность) твердой фазы, то и потенциал электрода будет уменьшаться. Данное влияние не охватывается уравнением (16) вследствие тех предположений, которые сделаны при его выводе *.

Считаю приятным долгом выразить благодарность Г. Г. Морозову, Н. С. Криволуцкой и С. А. Темерину за дружеское обсуждение вопросов, затронутых в настоящей работе.

Выводы

1. Установлено, что замена в газовой фазе кислорода на водород в отсутствии платины не изменяет потенциалов окисного угольно-марганцового электрода и его компонентов (MnO_2, графит) в 4 N растворе

* См. сноску на стр. 474—475.

NH_4Cl, pH = 5,5. В присутствии же платины в контакте с MnO_2 или графитом при замене в газовой фазе кислорода на водород наблюдается уменьшение потенциалов окисного угольно-марганцового электрода и его компонентов.

2. Измерены потенциалы окисных угольно-марганцовых электродов из различных образцов MnO_2 в 4 *N* растворе $(NH_4)_2SO_4$ в зависимости от pH электролита.

3. Дано объяснение полученным экспериментальным результатам на основе представления о стационарности потенциала окисного угольно-марганцового электрода.

Ордена Красной Звезды
Институт связи сухопутных войск
Мытищи

Поступила
10.IX.1946

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Криволуцкая, С. Темерин, П. Луковцев, Ж. физ. хим. 21. 313, 1947.
2. С. Левина, А. Фрумкин, А. Лунев, Ж. физ. хим. 7, 664, 1936; Е. Кучинский, Р. Бурштейн, А. Фрумкин, Ж. физ. хим. 14, 441, 1940.
3. R. Cordebas, Rev. Gén. de l'électr. 35, 21, 1934.
4. А. Глуховская и Б. Брунс, Ж. физ. хим. 19, 262, 1945.
5. А. Фрумкин. Труды 2-й Всес. конф. по коррозии, т. 1, изд. АН СССР, 1940. Я. Колотыркин и А. Фрумкин, Ж. физ. хим. 15, 346, 1941; ДАН 33, 446 1941; 451, 1941.
6. Erdey-Gruz und M. Volmer, Z. phys. Chem. (A) 150, 209, 1930; С. Левина и В. Заринский, Ж. физ. хим. 9, 621, 1937; 10, 586, 1937; А. Фрумкин, Ж. физ. хим. 10, 568, 1937; П. Луковцев, С. Левина и А. Фрумкин, Ж. физ. хим. 13, 916, 1939; П. Долин, Б. Эршлер и А. Фрумкин, Ж. физ. хим. 14, 916, 1940; А. Фрумкин и Н. Аладжалова, Ж. физ. хим. 18, 493, 1944.
7. O. F. Tower, Z. Phys. Chem. 18, 17, 1895; 32, 566, 1900.
8. H. Holler and Ritschi, Trans. Am. Electroch. Soc. 37, 607, 1920.
9. F. Daniels, Trans. Am. Electroch. Soc. 53, 45, 1928.
10. B. Thomson, J. Industrial and Engin. Chemistry 20, 1176, 1928.
11. A. Keller, Zeitschr. für Elektrochemie 37, 342, 1931.
12. К. Дом (не опубликовано).
13. Martin and Helfrecht, Trans. Am. Electrochem. Soc. 53, 90, 1928.
14. N. Cahoon, Trans. Am. Electrochem. Soc. 58, 117, 1935.

О МЕХАНИЗМЕ ПЕРЕНОСА ИОНОВ КИСЛОРОДА В РАСПЛАВЛЕННЫХ СИЛИКАТАХ

О. Есин

Из данных, полученных Вайнартом [1], видно, что удельная электро-роводность жидкого ортосиликата железа Fe_2SiO_4 ($\varkappa = 4{,}49$ при 1350° C) е только не ниже, а скорее выше, чем у ряда типичных расплавлен-ых электролитов [2], содержащих одно- и двухзарядные ионы (напри-ер, удельная электропроводность NaCl 3,82 (950° C), KCl 2,38 (900° C), a_2WO_4 2,25 (1361° C), Na_2SO_4 2,77 (1100° C), $BaCl_2$ 2,31 (1100° C) т. д.). Однако, вязкость (η) его по измерениям Казакевича, Лейба и омарь [3] (0,6 пуаза при 1350° C) во много раз больше, чем у послед-их (NaCl 0,008 (950° C), KCl 0,009 (900° C), $PbCl_2$ 0,0296 (608° C) т. д.).

Исходя из рентгеноструктурного анализа кристаллических ортосили-атов [4], можно было бы допустить, что в расплавленном файялите рисутствуют только ионы Fe^{2+} и SiO_4^{4-}. Значительной энергией их лектростатического взаимодействия, вызванной большими зарядами, ожно было бы объяснить высокую вязкость расплава. Но большая нергия связи между ионами обусловила бы и весьма малую электро-роводность, что находится в противоречии с опытом.

Существование расплавленного электролита с большими $\varkappa$ и η весь-а интересный факт, заслуживающий внимания. Обычно, для того чтобы бъяснить отсутствие простой обратной пропорциональности между $\varkappa$ и считают, что первая определяется более подвижными, а вторая енее подвижными ионами [5]. Так, если энергия разрыхления для ервых ионов расплава E_1, а для вторых E_2 и $E_1 < E_2$, то

$$\varkappa = A_1 \exp\left\{-\frac{E_1}{RT}\right\}, \quad (1)$$

$$\eta = A_2 \exp\left\{\frac{E_2}{RT}\right\}, \quad (2)$$

куда

$$\varkappa_\eta^n = \text{const}, \text{ где } \frac{E_2}{E_1} = n > 1. \quad (3)$$

Опыт подтверждает такое толкование для расплавленных солей лектролитов [6] и для некоторых силикатов [7]. Для жидкого файялита оложение иное. Необходимо объяснить, почему его электропроводность начительно больше, чем этого следовало бы ожидать, исходя из вели-ин вязкости.

К сожалению, данных по электропроводности и вязкости расплав-енных ортосиликатов других металлов в литературе не удалось найти. днако в цитированной работе Вейнарта показано, что замена части eO на CaO понижает, а на MnO увеличивает $\varkappa$. В табл. 1 и 2 приве-ены некоторые из его данных.

Следует подчеркнуть, что эти закономерности справедливы для жид-их орто- и метасиликатов (а также для промежуточных соотношений

Таблица 1

Изменение $\varkappa$ силикатов при замене части FeO на CaO при 1350° C

Состав расплава		Удельная электропроводность
вес. ч. FeO	вес. ч. CaO	
Ортосиликаты		
16	0	4,49
14	2	2,45
12	4	1,51
10	6	1,10
8	8	0,80
6	10	0,69
Метасиликаты		
8	0	0,665
6	2	0,405
4	4	0,261
2	6	0,093

MeO к SiO_2) и констатированы при температурах 1350, 1500 и 2000° C. Поэтому нельзя утверждать, исходя из резкого падения $\varkappa$ при замене части FeO на CaO, что ортосиликат кальция находится в расплаве в форме электролитических недиссоциированных образований, например, отдельных молекул. Не менее сильное снижение $\varkappa$ имеется и у метасиликатов. Однако измерения Мартина и Дерджа [8] показывают, что жидкий $CaSiO_3$ обладает достаточно высокой электропроводностью. То же, вероятно, относится и к Ca_2SiO_4, тем более что кристаллическая решетка его аналогична Fe_2SiO_4.

Таблица 2

Изменение $\varkappa$ силикатов при замене части FeO на MnO при 1350° C

Состав расплава				Удельная электропроводность
вес. ч. FeO	вес. ч. CaO	вес. ч. MnO	вес. ч. SiO_2	
Ортосиликаты				
9	7	—	8	0,936
8	7	1	8	1,91
Метасиликаты				
6	2	—	8	0,405
5	2	1	8	0,444

Резкое понижение $\varkappa$ расплавленного файялита (по данным табл. 1 в 7 с лишним раз) при возрастающей замене FeO на CaO сопровождается относительно меньшим повышением вязкости (приблизительно в 2 раза), как это видно из результатов измерений Козакевича, Лейба и Комари

]. Небольшое извлечение из цифрового материала последних *, охва-
ывающее диапазон составов Вейнарта, дано в табл. 3.

Чисто электростатическое объяснение этой закономерности, если по-прежнему считать, что жидкие ортосиликаты содержат ионы Me^{2+} и O_4^{4-}, также наталкивается на затруднение. Действительно, несколько льшой радиус и меньшая поляризуемость иона кальция по сравне-ю с ионом железа понижают энергию взаимодействия Ca^{2+} с аниона-ми расплава. Это в свою очередь должно вызвать повышение электро-оводности и понижение вязкости, т. е. явления, обратные наблюда-ым на опыте.

Таблица 3

Влияние замены части FeO на CaO на вязкость ортосиликатов при 1350° C

Состав расплава			Вязкость в пуазах
% SiO_2	% FeO	% CaO	
34,5	65,5	0	0,6
33,0	48,5	18,5	0,9
34,0	31,5	34,5	1,0
33,5	25,0	41,5	1,2

Если не подвергать сомнению правильность постановки эксперимен-в, то причину отмеченных особенностей следует искать в различном рактере электролитической диссоциации у названных ортосиликатов. противоположность файялиту, Ca_2SiO_4 имеет не пологий, а «острый» аксимум на кривой ликвидуса диаграммы плавкости. Термодинами-ски наличие пологого максимума, как известно [9], свидетельствует частичной диссоциации соединения на образующие его компоненты. ледовательно, характерный для твердого ортосиликата ион SiO_4^{4-} дол-ен в случае расплавленного файялита частично распадаться на ионы ислорода и более сложные кремнекислородные анионы.

Иначе говоря, расплавленный ортосиликат железа нельзя считать стоящим лишь из ионов Fe^{2+} и SiO_4^{4-}, т. е. полностью диссоцииро-нным по схеме

I. $$Fe_2SiO_4 \rightarrow 2Fe^{2+} + SiO_4^{4-}.$$

Нужно полагать, что FeO, обладающая ионной решеткой (об осо-нностях которой — наличие Fe^{3+} — говорится в [10]), целиком распа-ется в расплаве:

II. $$FeO \rightarrow Fe^{2+} + O^{2-}.$$

Однако анион кислорода только частично связывается со сложными мплексами SiO_2, не разрушает их полностью до простейших SiO_4^{4-} дает ряд подвижных равновесий, например

III. $$\begin{cases} Si_2O_7^{6-} + O^{2-} \rightleftarrows 2SiO_4^{4-} \\ 2Si_3O_9^{6-} + 3O^{2-} \rightleftarrows 3Si_2O_7^{6-} \end{cases}$$

других со значительно более сложными образованиями. Напротив, в сплавленном ортосиликате кальция существуют, главным образом,

* Хотя Вейнарт утверждает, что ему удалось приготовить расплавы, не содер-щие трехвалентного железа, а Козакевич и сотрудники, напротив, подчеркивают присутствие, это не может изменить существа дальнейших выводов.

ионы Ca^{2+} и SiO_4^{4-}. Диссоциация последних на ионы O^{2-} и сложные комплексы если и имеет место, то в значительно меньшей степени, чем у файялита. Следовательно, в первом приближении существованием ионов O^{2-} и сложных анионов в жидком Ca_2SiO_4 (по сравнению с Fe_2SiO_4) можно пренебречь и рассматривать его как совокупность ионов Ca^{2+} и SiO_4^{4-}.

Тогда вязкость и электропроводность расплавленного Ca_2SiO_4 будут определяться лишь энергией взаимодействия ионов Ca^{2+} и SiO_4^{4-}. Так как последняя достаточно велика (многозарядные и не слишком большие ионы), то $\varkappa$ будет сравнительно небольшой и, во всяком случае, более соответствующей его высокой вязкости. «Файялитовый парадокс» — расплав с большой η и значительной $\varkappa$ — путем введения CaO взамен FeO разрешается: жидкость приобретает несколько бо́льшую вязкость и резко меньшую электропроводность (E_1 и E_2 стремятся сблизиться).

Значительная вязкость расплавленного файялита обусловлена присутствием неразрушенных крупных анионных комплексов, требующих для своего перемещения высокой энергии разрыхления. Кроме того, непрерывно разыгрывающиеся «реакции» перестройки одних агрегатов в другие также способствуют большой связи слоев жидкости между собой и повышают ее вязкость. Простейшим типом такой перестройки может служить, например, следующая реакция:

$$\text{IV.} \qquad 3SiO_4^{4-} + Si_3O_9^{6-} \rightleftarrows 3Si_2O_7^{6-}.$$

Наконец, не малое значение для величины вязкости имеет и электростатическое взаимодействие катионов железа с анионами, отношение заряда к «радиусу» у которых достаточно велико, например, с SiO_4^{4-}.

Относительно малый прирост вязкости при замене части FeO на CaO вызван тем, что у Fe_2SiO_4 она определялась существованием сложных комплексов, их взаимопереходами и электростатической связью катионов с анионами, а у Ca_2SiO_4 она обусловлена преимущественно последним обстоятельством (взаимодействием ионов Ca^{2+} и SiO_4^{4-}). Это взаимодействие, как показывают измерения (табл. 3), может, следовательно, приводить даже к большим значениям η, чем существование в известной концентрации определенных форм сложных комплексных анионов. Здесь нет противоречия с малыми величинами вязкости однозарядных расплавленных электролитов (NaCl, KCl и т. п.). Энергия ионной решетки Ca_2SiO_4 приблизительно в 10 раз больше, чем у NaCl.

Повышение E_2, примерно пропорциональное этому, должно сильно увеличить вязкость. Это не противоречит также и росту η при переходе от ортосиликатов к метасиликатам. В последнем случае концентрация и сложность комплексных анионов резко возрастают.

Что касается анормально высокой электропроводности расплавленного файялита, то причину ее следует, очевидно, искать в высокой подвижности простейших ионов: Fe^{2+} и O^{2-}.

Увеличение подвижности первых вызвано тем, что у сложных кремнекислородных анионов отношение заряда к «радиусу» меньше, чем у SiO_4^{4-}. Другими словами, в силу особенностей структуры сложных анионов, Fe^{2+} при своем движении будет реже, чем Ca^{2+}, попадать в точки поля с высоким потенциалом и, следовательно, будет испытывать в среднем меньшее притяжение к ним.

Бо́льшая подвижность O^{2-} по сравнению с SiO_4^{4-} обусловлена его меньшими размерами. Известно, что даже при одинаковом отношении заряда к радиусу ионы меньшего размера обладают большей подвижностью. Понижение некулоновских сил отталкивания уменьшает в этом случае энергию разрыхления.

Вызванное этими причинами увеличение электропроводности, однако, вряд ли будет настолько большим, чтобы соответствовать наблюдаемому на опыте резкому различию $\varkappa$ (примерно, в 10 раз) у Fe_2SiO_4

Ca_2SiO_4. Повышение содержания легко подвижных ионов O^{2-} в ка-ой-то мере скомпенсировано здесь увеличением концентрации мало одвижных крупных комплексных анионов. Присутствие достаточно ольшого количества ионов SiO_4^{4-}, а также наличие ионов O^{2-}, обла-ающих сильными электрическими полями, действующими на Fe^{2+}, акже не способствует высокой электропроводности файялита.

Для грубой оценки степени диссоциации Fe_2SiO_4 было использовано аиболее простое уравнение, связывающее радиус кривизны линии лик-идуса с константой диссоциации соединения. Как показал Млодзеев-кий [11], для случая бинарного соединения AB, не образующего твер-ых растворов с компонентами A и B, оно имеет вид

$$\rho = \frac{\Delta H}{4RT^2}\sqrt{\frac{k}{k+1}}, \qquad (4)$$

де ρ — радиус кривизны максимума линии ликвидуса, ΔH — молярная еплота плавления соединения; R — газовая постоянная; T — темпера-ура максимума; k — константа диссоциации соединения при этой тем-ературе.

Уравнение строго справедливо лишь для идеальных растворов.

Оно было предварительно преобразовано для соединений типа A_2B. Исходными данными служили точки вблизи максимума на диаграмме Бауена и Шерера [13], а теплота плавления рассчитана на цифре, риведенной Вольским [13]. Оказалось, что степень диссоциации фай-лита при 1205°C составляет приблизительно 10%.

Но даже если принять, что степень диссоциации файялита состав-яет 100% и, более того, если рассматривать Fe_2SiO_4 в отношении ереноса электричества, как чистое расплавленное FeO (т. е. как сово-упность только ионов Fe^{2+} и O^{2-}), то все же сомнительно, чтобы це-ой таких преувеличений можно было объяснить его высокую электро-роводность. Согласно Козакевичу, Лейба и Комарь [3], вязкость асплава, содержащего 91% FeO и 9% SiO_2, составляет при 1350°C ,3 пуаза, т. е. только в 2 раза меньше, чем η у Fe_2SiO_4 (0,6 пуаза). Следуя этим путем, можно было бы объяснить увеличение $\varkappa$ у Fe_2SiO_4 по сравнению с Ca_2SiO_4 в 2,3 раза, но не в 7—10 раз.

Все изложенное позволяет высказать предположение, что большая электропроводность файялита обусловлена особым механизмом переме-щения ионов кислорода в такого рода расплавах. Сущность его за-ключается в том, что при ударе иона кислорода и внедрении его в один конец длинной цепи тетраэдров комплексного аниона на другом конце ее отщепляется новый ион O^{2-}. Он продолжает движение первого, рез-ко сократив обычный путь переноса электрического заряда в электро-литах. Возможность такого перемещения обеспечена наличием в рас-плаве достаточной концентрации O^{2-} и сложных комплексных анионов, а также подвижными равновесиями между ними (схема III). Последние позволяют комплексам как поглощать O^{2-}, так и отщеплять его. Ког-да отношение O к Si сильно превышает 4, равновесия III сдвинуты вправо, концентрация комплексов мала и осуществление такого ме-ханизма затруднено. То же самое может иметь место, когда отношение O к Si значительно меньше 4 и концентрация O^{2-} очень мала.

Таким образом, наиболее благоприятствуют проявлению этого меха-низма переноса O^{2-} область составов, близкая к ортосиликату, и доста-точно большая степень диссоциации последнего (точнее, иона SiO_4^{4-}). Если судить о диссоциации по радиусу кривизны максимума кривой ликвидуса, то ортосиликаты магния, кальция, стронция и, повидимому, бария не удовлетворяют последнему требованию.

Напротив, для расплавленных ортосиликатов железа, цинка и мар-ганца следует ожидать высоких $\varkappa$. Известным подтверждением изло-

женному может служить констатированное Вейнартом увеличение х при замене в железо-кальциевых силикатах части ионов Fe^{2+} на ио ны Mn^{2+}.

По данным Гельбриджа и Энделя [14], она должна сопровождатьс ростом вязкости. Следовательно, Mn^{2+}, в противоположность Ca^{2+} усиливает «файялитный эффект»: расплав еще больше повышает свои и η. Объясняется это большей диссоциацией SiO_4^{4-} в ортосиликат марганца. Последний плавится инконгруентно, в то время как файялит имеет ясно выраженный, но пологий максимум. Поэтому в расплавлен ном Mn_2SiO_4 концентрация O^{2-} и сложных комплексов больше, чем в Fe_2SiO_4. Согласно сказанному, это приведет к росту $\varkappa$ и η.

Переход от расплавленных ортосиликатов к метасиликатам сопро вождается, как известно, уменьшением $\varkappa$ и увеличением η. Для сили катов железа такая закономерность видна, в частности, из табл. 4 [1] и 5 [3].

Таблица 4

Электропроводность системы FeO, SiO_2

Состав расплава		Уд. электропроводность		
вес ч. FeO	вес ч. SiO_2	1350° C	1500° C	2000° C
16 [2]	8 [1]	4,49	5,57	13,56
20 [4]	15 [3]	1,34	2,01	4,98
8 [1]	8 [1]	0,665	1,05	3,07

Таблица 5

Вязкость системы FeO, SiO_2

Состав расплава		Вязкость в пуазах	
% SiO_2	% FeO	1350° C	1450° C
28,5	71,5	0,5	0,3
31,5	68,5	0,8	0,7
34,5	65,5	0,6	0,5
38,0	62,0	1,0	0,8
41,0	59,0	1,1	0,8
44,5	55,5	1,4	1,2

Это вызвано не только понижением концентрации катионов и увеличением содержания и сложности комплексов, но и, в особенности падением концентрации ионов кислорода. Действительно, меньшая величина отношения MeO и SiO_2 у метасиликатов снижает общее количество ионов кислорода, вводимых в расплав. В силу этого дезаггрегация комплексов SiO_2 происходит не так интенсивно, как при образовании ортосиликатов. Равновесия III оказываются сдвинутыми в сторону образования более крупных анионов, например:

$$\frac{(SiO_4^{4-})^2}{(Si_2O_7^{6-})(O^{2-})} = K_1, \quad \frac{(Si_2O_7^{6-})^3}{(Si_3O_9^{6-})^2(O^{2-})^3} = K_2 \text{ и т. д.} \quad (5)$$

У метасиликата кальция, благодаря большей прочности кремнекислородных анионов (ср. максимумы линий ликвидуса), значения констант k_1, k_2 и т. д. больше, чем у $FeSiO_3$. Поэтому концентрация ионов O^{2-} здесь меньше, а содержание более простых комплексов выше, чем в расплавленном метасиликате железа. Падение концентрации ионов

, способных перемещаться особым механизмом, а также более проч- я связь катионов с менее сложными комплексами обусловливают по- жение κ при замене в $FeSiO_3$ ионов Fe^{2+} на ионы Ca^{2+}.

Обратные соотношения при введении ионов марганца вызваны тем, величины констант k_1, k_2 и т. д. в присутствии Mn^{2+} уменьшаются . линии ликвидуса соответствующих диаграмм плавкости).

Таковы качественные объяснения, которые можно дать закономер- стям, найденным Вейнартом, не прибегая к искусственным допуще- ям о существовании электролитически недиссоциированных молекул расплавленных силикатах.

В связи с изложенным целесообразно указать на следующее обсто- льство. Распределение серы между металлом и шлаком, проанали- рованное в работе Самарина, Шварцмана и Темкина [15] с позиций рии совершенных ионных растворов [16], развитой последним, пока- зает заметные отклонения от теории в присутствии даже сравнитель- небольших (свыше $10^0/_0$) количеств кремнезема [17]. Это вполне ественно, так как ион SiO_4^{4-} должен играть здесь особую роль нельзя считать в той же степени эквивалентным анионом O^{2-} и , в какой равнозначны между собой последние.

Дело не только в том, что (несмотря на приблизительное равенство ошений заряда к радиусу всех трех анионов) SiO_4^{4-} имеет пример- в 2 раза больший диаметр, что уменьшает число возможных соседей катиона при замене им ионов O^{2-} или S^{2-}. Более существенно его личное поведение по отношению к катионам, в частности, к Ca^{2+} и +. В первом случае он деформируется сравнительно мало, а во ром деформация настолько сильна, что может повести к отщепле- о O^{2-}. Остаток SiO_3^{2-} вновь образует SiO_4^{4-} (концентрация O^{2-} в плаве значительна, так как он представляет собой сильно основной ак). Более устойчивое существование SiO_4^{4-} обеспечивается сосед- ом не с катионом Fe^{2+}, а с Ca^{2+}.

Таким образом, происходит своеобразное частичное вытеснение $_4^{4-}$ от катионов железа к катионам кальция. Возможно, что этим тоятельством объясняется большее постоянство констант распреде- ния, полученное Хейнманом [17], исходившим из существования в плаве совершенно недиссоциированных молекул Ca_2SiO_4.

Выводы

1. Анализ экспериментального материала показывает, что жидкие осиликаты железа и марганца, в противоположность Ca_2SiO_4, долж- обладать значительной электропроводностью, не соответствующей их ьшей вязкости.

2. На основании данных рентгеноструктурного анализа и диаграмм вкости показано, что этот эффект вызван различной степенью дис- иации иона SiO_4^{4-} на O^{2-} и сложные кремнекислородные анионы, акже особым механизмом переноса O^{2-}, аналогичным в известной е движению H_3O^+ и OH^- в водных растворах.

3. Изложенное позволило высказать предположение, что в сильно овных шлаках, содержащих ионы железа, кальция, кислорода и $_4^{4-}$, последние частично вытесняются, переходя от катионов железа катионам кальция. Вероятно этим обстоятельством вызвано непосто- тво констант распределения серы между металлом и шлаком, вы- ленных на основе теории совершенных ионных растворов.

Уральский индустриальный институт
им. Кирова
Свердловск

Поступило
16.IX.1946

ЛИТЕРАТУРА

1. Wejnarth, Trans. Am. Electrochem. Soc. 65, 117, 1934; 66, 329, 1934.
2. П. Антипин и др., Электрохимия расплавленных солей, ч. 1, 1937.
3. П. Козакевич, С. Лейба и Е. Комарь, Журн. физ. хим. 13, 248, 193
4. В. Брег, Структура силикатов, ОНТИ, 1934.
5. Я. Френкель, Acta physicochimica URSS 6, 339, 1937.
6. E. Heyman a. H. Bloom. Nature (London) 156, 479, 19
7. К. Евстропьев, Изв. АН СССР, сер. физ. № 3, 358, 1937; C. Babcoc J. Am. Cer. Soc. 17, 329, 1934; N. Taylor, J. Am. Cer.Soc. 22, 1, 1939.
8. A. Martin a. G. Derge, Am. Inst. Min. Met. Eng. Techn. Publ. No. 15 1943.
9. Гуггейгейм, Современная термодинамика, стр. 78, 1941.
10. В. Архаров и К. Граевский, Журн. техн. физ. 14, вып. 3, 1944.
11. А. Млодзеевский, Изв. сектора физ.-хим. анализа 16, вып. 1, стр. 1943.
12. N. Bowen a. I. Schairer, Am. Jour. Sci. 5, 24, 117, 1932.
13. А. Вольский, Теория металлургических процессов, ч. 1, 1935.
14. Hellbrige u. Endell. Archiv Eisenhüttenw. 14, 307, 1941.
15. А. Самарин, Л. Шварцман и М. Темкин, Журн. физ. хим. 20, 11 1946.
16. М. Темкин, Журн. физ. хим. 20, 105, 1946.
17. Н. Кожеуров, Неопубликованные расчеты; А. С. Хейнман (рукопис

ПЛАВКОСТЬ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ $CdCl_2$— KCl — $PbCl_2$

Н. М. Тарасова

Поверхность тройной системы $CdCl_2$— KCl — $PbCl_2$ напоминает сед- ловину и разделяется эвтектоидными линиями на 7 полей кристаллизации, із которых 4 принадлежат химическим соединениям. В системе обнару- кено 2 тройных эвтектики, являющиеся конечными пунктами кристал лизации, и 3 переходных точки.

Система $CdCl_2$— KCl изучена Брандом [1] по методу кривых охлаж- ения и нагревания. Им установлено существование двух химических оединений. Одно из них имеет состав $CdCl_2$— KCl, плавится без раз- ожения и почти недиссоциировано в жидком состоянии. Второе сое- динение $CdCl_2 \cdot 4KCl$ разлагается при плавлении (выше 460° С).

Система $PbCl_2$— KCl изучалась Лоренцом и Рюкштулем [2], а также Грейсом [3].

Первые авторы установили, что хлористый свинец и хлористый калий бразуют между собой три химических соединения: $2PbCl_2 \cdot KCl$, $PbCl_2 \cdot 2KCl$ и $PbCl_2 \cdot 4KCl$. Соединение $2PbCl_2 \cdot KCl$ плавится без раз- ожения при 430°, но частично диссоциирует в расплавленном состоя- нии. Соединение $2PbCl_2 \cdot KCl$ инконгруэнтно плавится при 405° С.

Существование соединения $PbCl_2 \cdot$ [4] KCl весьма сомнительно. Трейс 3], изучавший систему $PbCl_2$— KCl, не смог обнаружить этого соеди- нения. Брёнстеду [4] удалось выделить из водных растворов только первые два соединения. Рендалл и Слоан [5], изучая взаимную раство- римость в системе $PbCl_2$— KCl — H_2O, не открыли соединения $PbCl_2 \cdot 4KCl$ на кривых растворимости.

Что касается соединений $2PbCl_2 \cdot KCl$ и $PbCl_2 \cdot 2KCl$, то они были выделены Трейсом из расплава и довольно хорошо изучены. Двойная соль $2PbCl_2 \cdot KCl$ диссоциирует в расплаве и кристаллизуется при 440° в виде плотных мелких пластинок, обладающих блеском и опалесцирую- щих. При кристаллизации имеет место переохлаждение на 9—10°. Очевидно, поэтому Лоренц и Рюкстюль [2] и установили точку плав- ления соединения на 10° ниже, чем Трейс [3]. По данным Трейса двой- ная соль $PbCl \cdot 2KCl$ плавится с разложением при 490° С. Она встре- чается в природе в виде псевдокотунита и кристаллизуется из водных растворов в форме белых прозрачных игл, сильно преломляющих свет.

Система $CdCl_2$—$PbCl_2$ представляет собой эвтектику, но ее темпера- тура затвердевания и состав несколько не совпадают у различных авторов.

Германн [6] и Сандонини [7] применяли метод кривых охлаждения и нагревания, а Бергман и Тапчанян [8] — визуальный метод. Резуль- таты их исследований приведены в табл. 1.

Расхождения в данных этих авторов привели нас к выводу о необ- ходимости экспериментальной проверки данной бинарной системы.

Экспериментальная часть

Для изучения тройной системы применялись соли отечественного производства, предварительно подвергшиеся очистке.

Продажный хлористый кадмий очищался по методу Грегера [9] и обезвоживался в атмосфере сухого хлористого водорода в течение 6 часов для окончательного осво-

Таблица 1

Автор и литература	Мол. %		Темп-ра застывания эвтектики
	$CdCl_2$	$PbCl_2$	
Германн [6]	40,0	60,0	374°—385°
Санданини [7]	45,0	55,0	389°
А. Г. Бергман и Т. М. Тапчанян [8]	39,0	61,0	386°

бождения от основной соли. Точка плавления очищенного $CdCl_2$ равнялась 568°С, что соответствует табличным данным.

Хлористый свинец очищался перекристаллизацией из горячей воды и сохранялся завернутым в черную бумагу [10]. Температура плавления $PbCl_2$, по нашим определениям, равнялась 500°С, что совпадает с результатами большинства авторов.

Хлористый калий очищался многократной перекристаллизацией.

Хлористый кадмий и хлористый свинец были подвергнуты анализу для установления их чистоты. Определение хлора производилось по методу Фольгардта, а содержание кадмия и свинца определялось весовыми методами: свинец в виде сульфата, а кадмий — в виде окиси. Результаты определений указывают на достаточную чистоту солей.

	Cl	Cd	Всего
Хлористый кадмий	38,54%	61,20%	99,74%
Хлористый свинец	22,25%	74,41%	99,66%

Изучение плавкости производилось визуальным методом в печи из тугоплавкой пробирки, на которую была намотана нихромовая проволока; для наблюдения первых кристаллов оставались два сквозных окошка. В печь вставлялась тугоплавкая пробирка из стекла «пайрекс», снабженная мешалкой из того же стекла; сильное боковое освещение и перемешивание давали возможность очень точно улавливать момент появления первых кристаллов.

Для измерения температуры служила термопара «железо-константан».

Температура определялась с точностью до 3—4°. Для установления репер применялись стандартные вещества: бензойная кислота, олово, свинец, цинк, хлористый свинец и сурьма.

Результаты измерений

Экспериментальная проверка нескольких точек бинарных систем $CdCl_2$—KCl и $PbCl_2$—KCl показала хорошее совпадение с данными Бранда [2] и Трейза [4]. Данные для бинарной системы $CdCl_2$—$PbCl_2$ приведены в табл. 2 и на диаграмме на рис. 1.

Таблица 2

Плавкость бинарной системы $CdCl_2$—$PbCl_2$

№ п/п.	Состав в мол. %		Темп-ра выпадения первых кристаллов, в °С	№ п/п.	Состав в мол. %		Темп-ра выпадения первых кристаллов, в °С
	$CdCl_2$	$PbCl_2$			$CdCl_2$	$PbCl_2$	
1	100,0	0,0	568	10	40,0	60,0	400
2	91,6	8,4	556	11	38,4	61,6	370 E
3	83,3	16,7	540	12	37,5	62,5	374
4	78,2	21,8	527	13	36,4	63,6	386
5	67,7	32,3	500	14	35,0	65,0	391
6	61,5	38,5	487	15	32,0	68,0	412
7	56,0	44,0	470	16	27,7	72,3	425
8	50,0	50,0	447	17	13,0	87,0	470
9	45,0	55,0	420	18	0,0	100,0	500

Состав эвтектики примерно согласуется с данными Германа [7], ергмана и Тапчаняна [9].

Однако температура застывания эвтектики по нашим данным лежит есколько ниже, чем у этих авторов. Этого нельзя объяснить ошибками пыта по следующим соображениям:

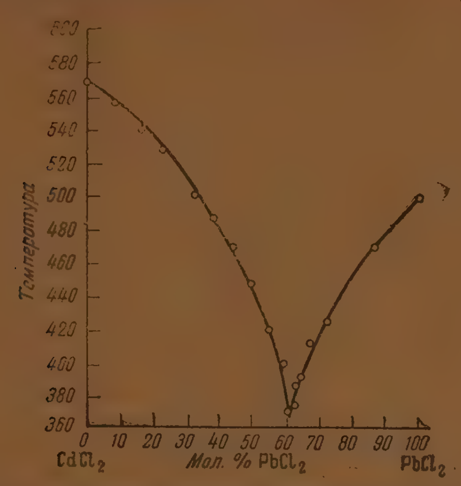


Рис. 1. Диаграмма плавкости системы $CdCl_2$ — $PbCl_2$

1) часть диаграммы, близкая к эвтектике, исследована очень подробо (через один процент) и состав эвтектики получен экспериментально;

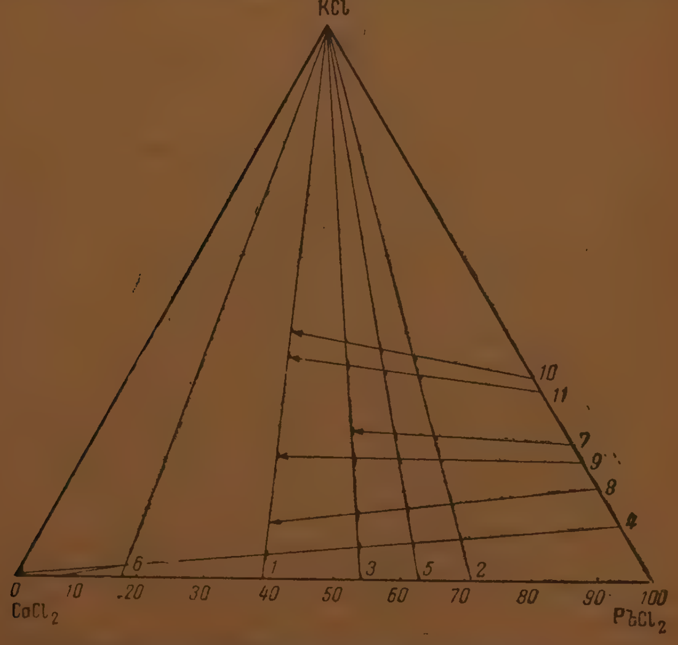


Рис. 2. Схема расположения разрезов систем $CdCl_2$ — KCl — $PbCl_2$

2) более низкую температуру эвтектики, полученную нами, нельзя тнести за счет неточности термопары, так как точки кривой, не лежа-

Таблица 3

Разрез 1

$$A = \left\{ \begin{array}{l} 60,3\%\ CdCl_2 \\ 39,7\%\ PbCl_2 \end{array} \right\} \longrightarrow B = KCl$$

№ п/п.	Состав в мол. %			Темп-ра выпадения первых кристаллов, °С
	$CdCl_2$	KCl	$PbCl_2$	
1	60,3	0,0	39,7	483
2	56,2	7,0	36,8	428
3	55,1	8,6	36,3	412
4	54,3	10,0	35,7	391
5	53,0	12,2	34,8	356
6	51,5	15,0	33,5	327
7	51,0	15,4	33,6	256
8	48,2	20,0	31,8	386
9	45,1	25,2	29,7	398
10	42,7	29,2	28,1	396
11	40,5	32,8	26,7	395
12	38,8	35,6	25,6	386
13	37,7	37,8	24,5	374
14	36,8	39,0	24,2	364
15	36,6	39,4	24,0	355
16	36,2	40,0	23,8	277
17	35,1	42,0	22,9	390
18	32,0	47,2	20,8	410
19	30,8	49,0	20,2	466

Переходные точки

E_1	51,5	15,0	33,5	327
E_2	36,6	39,4	24,0	355
	32,0	47,2	20,8	410

Таблица 4

Разрез 2

$$A = \left\{ \begin{array}{l} 27,5\%\ CdCl_2 \\ 72,5\%\ PbCl_2 \end{array} \right\} \longrightarrow B = KCl$$

№ п/п.	Состав в мол. %			Темп-ра выпадения первых кристаллов, °С
	$CdCl_2$	KCl	$PbCl_2$	
1	27,5	0,0	72,5	425
2	26,3	4,2	69,5	422
3	24,4	11,5	64,1	409
4	24,0	13,0	63,0	390
5	22,6	18,0	59,4	374
6	21,8	20,4	57,8	383
7	20,4	25,8	52,8	392
8	19,2	30,3	50,5	379
9	18,7	32,1	49,2	379
10	17,8	35,4	46,8	389
11	16,7	39,2	44,1	414
12	16,0	42,6	41,4	434
13	14,8	46,2	39,0	461

Переходные точки

E_1	23,0	15,0	62,0	367
E_2	19,0	31,0	50,0	365
	15,0	43,0	42,0	430

Таблица 5

Разрез 3

$$A = \left\{ \begin{array}{l} 45{,}0\%\ CdCl_2 \\ 55{,}0\%\ PbCl_2 \end{array} \right\} \longrightarrow B = KCl$$

№ п. п.	Состав в мол. %			Темп-ра выпадения первых кристаллов, °C
	$CdCl_2$	KCl	$PbCl_2$	
1	45,0	0,0	55,0	427
2	43,0	4,0	53,0	394
3	41,7	7,3	51,0	365
4	41,0	9,0	50,0	362
5	40,0	11,0	49,0	353
6	37,0	18,0	45,0	344
7	34,8	23,0	42,2	353
8	32,6	27,6	39,8	357
9	30,6	32,0	37,4	348
10	29,7	34,0	36,3	344
11	29,0	35,5	35,5	344
12	28,4	37,0	34,6	353
13	26,7	40,6	32,7	383
14	24,0	46,7	29,3	448
15	22,8	49,3	27,9	496

Переходные точки

E_1	41,7	7,3	51,0	365
	38,0	15,0	47,0	336
E_2	29,0	35,0	36,0	340
	25,0	45,0	30,0	405

Таблица 6

Разрез 5

$$A = \left\{ \begin{array}{l} 36{,}0\%\ CdCl_2 \\ 64{,}0\%\ PbCl_2 \end{array} \right\} \longrightarrow B = KCl$$

№ п. п.	Состав в мол. %			Темп-ра выпадения первых кристаллов, °C
	$CdCl_2$	KCl	$PbCl_2$	
1	36,0	0,0	64,0	390
2	32,1	10,5	57,4	388
3	30,6	14,7	54,7	368
4	29,2	18,6	52,2	364
5	27,9	22,3	49,8	372
6	26,8	25,7	47,5	376
7	25,6	28,8	45,6	372
8	24,4	32,1	43,5	360
9	23,2	35,2	41,6	360
10	22,3	37,9	39,8	384
11	21,7	39,9	38,4	402
12	20,9	41,6	37,5	406
13	19,7	45,0	35,3	427
14	18,7	47,9	33,4	474

Переходные точки

E_1	29,5	15,5	55,0	355
	24,0	33,5	42,5	347
E_2	20,0	44,0	36,0	420

щие вблизи эвтектики, наоборот, показывают температуры несколько более высокие, чем у Германа, Бергмана и Тапчаняна, и обе ветви кривой обнаруживают более крутой подъем.

Тройные разрезы

Для установления диаграммы плавкости системы было исследовано 11 тройных разрезов, расположение которых показано на рис. 2.

По типу полученных диаграмм эти разрезы можно разбить на две категории:

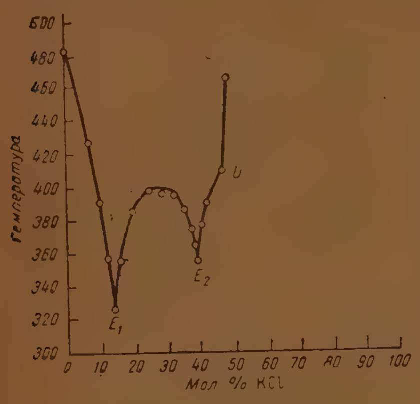


Рис. 3. Разрез *1*: $\left.\begin{matrix}60{,}3\% & CdCl_2 \\ 39{,}7\% & PbCl_2\end{matrix}\right\} \rightarrow KCl$

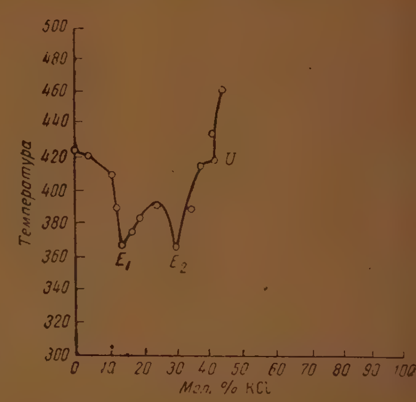


Рис. 4. Разрез *2*: $\left.\begin{matrix}27{,}5\% & CdCl_2 \\ 72{,}5\% & PbCl_2\end{matrix}\right\} \rightarrow KCl$

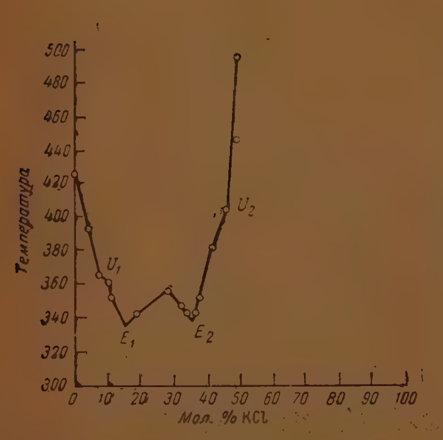


Рис. 5. Разрез *3*: $\left.\begin{matrix}45{,}0\% & CdCl_2 \\ 55{,}0\% & PbCl_2\end{matrix}\right\} \rightarrow KCl$

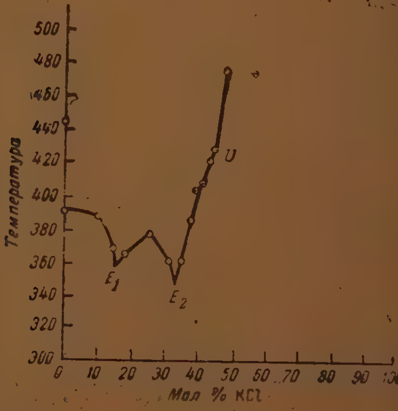


Рис. 6. Разрез *5*: $\left.\begin{matrix}36{,}0\% & CdCl_2 \\ 64{,}0\% & PbCl_2\end{matrix}\right\} \rightarrow KCl$

а) Разрезы *1*, *2*, *3*, *5* и *6*, направленные к вершине чистого хлористого калия, повторяют своими диаграммами бинарные стороны $CdCl_2$—KCl и $PbCl_2$—KCl. Они также дают два соединения, из которых одно плавится без разложения, а второе с разложением. Данные для плавкости этих разрезов сведены в табл. 3, 4, 5, 6, 7, а соответствующие им кривые показаны на рис. 3, 4, 5, 6 и 7.

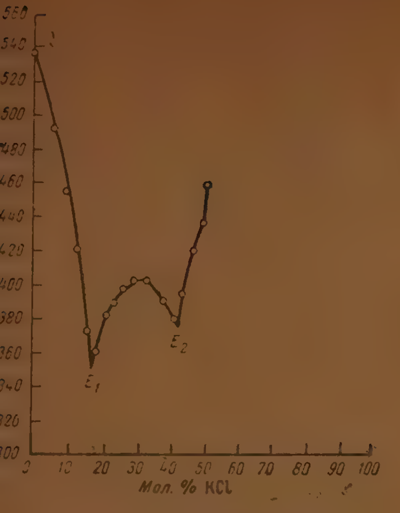


Рис. 7. Разрез 6: 82,0% $CdCl_2$, 18,0% $PbCl_2$ } → KCl

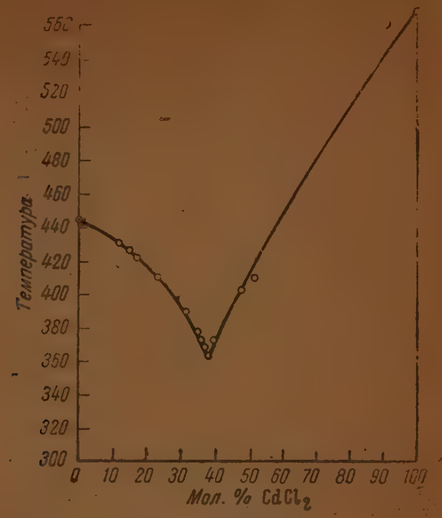


Рис. 8. Разрез 4: 89,5% $PbCl_2$, 10,5% KCl } → $CdCl_2$

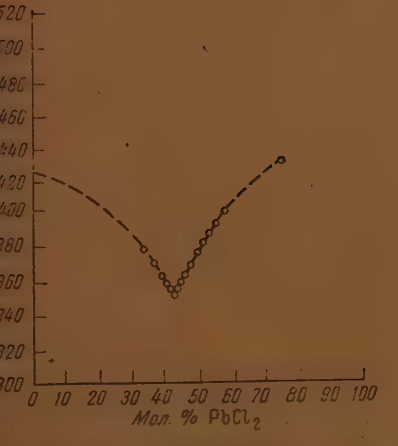


Рис. 9. Разрез 7: 39,0% $CdCl_2$, 27,5% KCl, 33,5% $PbCl_2$ } → { 75,0% $PbCl_2$, 25,0% KCl

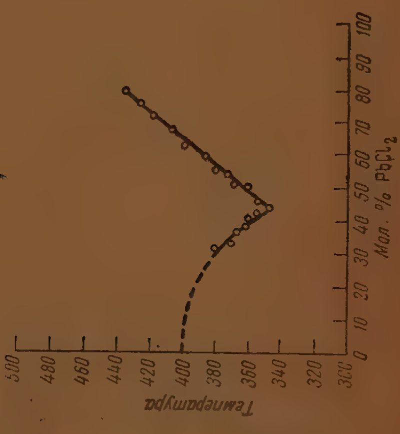


Рис. 10. Разрез 9: 47,0% $CdCl_2$, 22,0% KCl, 31,0% $PbCl_2$ } → { 78,0% $PbCl_2$, 22,0% KCl

b) Разрезы *4, 7, 9, 10, 11*, повторяющие диаграмму бинарной системы $CdCl_2$—$PbCl_2$ с одной эвтектикой.

Разрезы *4, 7, 9, 10* и *11* расположены в плоскостях, примерно параллельных бинарной стороне $CdCl_2$—$PbCl_2$, и дают диаграммы с одной эвтектикой. Цифровые данные для этих разрезов помещены в табл. 8, 10, 11 и 12, а их графическое изображение на рис. 8, 9, 10, 11, 12.

Таблица 7

Разрез 6

$$A = \begin{cases} 82,0\%\ CdCl_2 \\ 18,0\%\ PbCl_2 \end{cases} \longrightarrow B = KCl$$

№ п/п.	Состав в мол. %			Темп-ра выпадения первых кристаллов, °C
	$CdCl_2$	KCl	$PbCl_2$	
1	82,0	0,0	18,0	537
2	76,9	6,3	16,8	492
3	74,0	9,8	16,2	454
4	71,0	13,2	15,7	420
5	68,8	16,2	15,0	373
6	66,5	19,0	14,5	360
7	64,2	21,8	14,0	382
8	62,1	24,4	13,5	390
9	59,6	27,4	13,0	398
10	57,4	30,0	12,6	403
11	54,7	33,4	11,9	402
12	50,0	39,0	11,0	390
13	47,8	41,8	10,4	380
14	46,0	44,0	10,0	394
15	43,6	46,8	9,6	420
16	41,4	49,8	8,8	436
17	39,5	52,0	8,5	470
	Переходные точки			
E_1	67,0	18,0	15,0	355
E_2	47,0	43,0	10,0	375
	41,0	50,0	9,0	436

Таблица 8

Разрез 4

$$A = \begin{cases} 89,5\%\ PbCl_2 \\ 10,5\%\ KCl \end{cases} \longrightarrow B = CdCl_2$$

№ п/п.	Состав в мол. %			Темп-ра выпадения первых кристаллов, °C
	$CdCl_2$	KCl	$PbCl_2$	
1	0,0	10,5	89,5	444
2	12,5	9,4	78,1	430
3	15,2	8,9	75,9	426
4	17,8	8,8	73,2	422
5	23,4	8,1	68,5	410
6	32,0	7,1	60,9	390
7	35,5	6,8	57,7	377
8	36,8	6,5	56,7	372
9	38,0	6,4	55,6	368
10	39,2	6,3	54,5	365 *E*
11	40,3	6,1	53,6	372
12	49,1	5,4	45,5	403
13	52,8	5,1	42,1	411
14	100,0	0,0	0,0	568

Таблица 9

Разрез 7

$$A = \begin{Bmatrix} 39{,}0\%\ CdCl_2 \\ 27{,}5\%\ KCl \\ 33{,}5\%\ PbCl_2 \end{Bmatrix} \longrightarrow B = \begin{Bmatrix} 75{,}0\%\ PbCl_2 \\ 25{,}0\%\ KCl \end{Bmatrix}$$

№ п/п.	Состав в мол. %			Темп-ра выпадения первых кристаллов, °C
	$CdCl_2$	KCl	$PbCl_2$	
1	70,0	30,0	0,0	426
2	39,0	27,5	33,5	380
3	36,2	27,3	36,5	372
4	33,5	27,1	39,4	364
5	32,4	27,0	40,6	360
6	31,2	27,0	41,8	356
7	*30,7*	*27,0*	*42,3*	*354 E*
8	30,3	26,9	42,8	356
9	29,1	26,8	44,1	360
10	28,2	26,7	45,1	364
11	26,3	26,5	47,2	368
12	24,9	26,4	48,7	376
13	23,7	26,4	49,9	380
14	22,4	26,4	51,2	384
15	21,5	26,2	52,3	388
16	19,6	26,2	14,2	393
17	17,2	25,8	57,0	400
18	0,0	25,0	75,0	430

Таблица 10

Разрез 9

$$A = \begin{Bmatrix} 47{,}0\%\ CdCl_2 \\ 22{,}0\%\ KCl \\ 31{,}0\%\ PbCl_2 \end{Bmatrix} \longrightarrow B = \begin{Bmatrix} 78{,}0\%\ PbCl_2 \\ 22{,}0\%\ KCl \end{Bmatrix}$$

№ п/п.	Состав в мол. %			Темп-ра выпадения первых кристаллов, °C
	$CdCl_2$	KCl	$PbCl_2$	
1	78,0	22,0	0,0	402
2	47,0	22,0	31,0	380
3	44,4	22,0	33,6	372
4	42,0	22,0	36,0	368
5	39,8	22,0	38,2	364
6	37,8	22,0	40,2	360
7	35,9	22,0	42,1	356
8	*34,0*	*22,0*	*44,0*	*350 E*
9	32,6	21,9	45,5	356
10	29,4	21,9	48,7	364
11	26,6	21,8	51,6	370
12	24,4	21,8	53,8	375
13	22,0	21,8	56,2	380
14	19,3	21,8	58,9	388
15	15,3	21,7	63,0	400
16	12,0	21,7	66,3	409
17	8,0	21,7	70,3	420
18	3,7	21,7	74,6	428
19	0,0	22,0	78,0	437

Таблица 11

Разрез 10

$$A = \left\{ \begin{array}{l} 33{,}5\%\ CdCl_2 \\ 44{,}5\%\ KCl \\ 22{,}0\%\ PbCl_2 \end{array} \right\} \longrightarrow B = \left\{ \begin{array}{l} 63{,}5\%\ PbCl_2 \\ 36{,}5\%\ KCl \end{array} \right\}$$

№ п/п.	Состав в мол. %			Темп-ра выпадения первых кристаллов, C°
	$CdCl_2$	KCl	$PbCl_2$	
1	51,0	49,0	0,0	430
2	33,5	44,5	22,0	400
3	30,0	43,5	26,5	388
4	28,5	43,2	28,3	384
5	*27,5*	*43,0*	*29,5*	*381 E*
6	26,9	42,9	30,2	384
7	25,7	42,4	31,9	388
8	24,3	42,2	33,5	393
9	23,1	41,9	35,0	397
10	20,0	41,2	38,8	406
11	13,5	39,7	46,8	420
12	6,5	37,9	55,6	435
13	0,0	36,5	62,5	450

Таблица 12

Разрез 11

$$A = \left\{ \begin{array}{l} 36{,}0\%\ CdCl_2 \\ 40{,}0\%\ KCl \\ 24{,}0\%\ PbCl_2 \end{array} \right\} \longrightarrow B = \left\{ \begin{array}{l} 65{,}5\%\ PbCl_2 \\ 34{,}5\%\ KCl \end{array} \right\}$$

№ п/п.	Состав в мол. %			Темп-ра выпадения первых кристаллов, °C
	$CdCl_2$	KCl	$PbCl_2$	
1	56,5	43,5	0,0	410
2	36,0	40,0	24,0	368
3	34,9	39,8	25,3	366
4	33,6	39,6	26,8	364
5	32,5	39,4	28,1	362
6	31,4	39,2	29,4	360
7	30,5	39,0	30,5	356
8	26,0	38,0	36,0	364
9	23,4	37,8	38,8	372
10	22,1	37,6	40,3	376
11	20,8	37,5	41,7	380
12	0,0	34,5	65,5	430

Переходные точки

E	29,5	39,0	31,5	355

Таблица 13

Разрез 8

$$A = \left\{ \begin{array}{l} 54,3\%\ CdCl_2 \\ 10,0\%\ KCl \\ 35,7\%\ PbCl_2 \end{array} \right\} \longrightarrow B = \left\{ \begin{array}{l} 83,0\%\ PbCl_2 \\ 17,0\%\ KCl \end{array} \right\}$$

№ п/п.	Состав в мол. %			Темп-ра выпадения первых кристаллов, °С
	$CdCl_2$	KCl	$PbCl_2$	
1	95,0	5,0	0,0	450
2	54,3	10,0	35,7	385
3	52,2	10,1	37,7	372
4	45,6	10,8	43,6	340
5	*44,2*	*11,1*	*44,7*	*330 E_1*
6	41,5	11,5	47,0	344
7	38,2	11,8	50,0	356
8	35,9	12,1	52,0	364
9	33,8	12,6	53,6	372
10	31,7	13,0	55,3	380
11	27,7	13,6	58,7	384
12	23,1	14,0	62,9	383
13	*20,9*	*14,4*	*64,7*	*373 E_2*
14	16,1	15,1	68,8	384
15	13,5	15,3	71,2	393
16	10,2	15,9	73,9	405
17	5,8	16,4	77,8	420
18	0,0	17,0	83,0	436

Таблица 14

Тройные точки системы $CdCl_2$ — KCl — $PbCl_2$

Эвтектич. точки	Состав в мол. %			Темп-ра застывания, °С
	$CdCl_2$	KCl	$PbCl_2$	
E_1 . . .	44,0	14,5	41,5	320
E_2 . . .	38,5	14,5	47,0	325
E_3 . . .	26,5	34,5	39,0	336
E_4 . . .	33,5	36,0	33,5	343
E_5 . . .	27,0	45,0	28,0	395

Как видно из рис. 13, диаграмма плавкости разреза *8* по внешнему ду напоминает диаграммы с максимумом, характерные для первых ти разрезов. В действительности этот максимум не соответствует нико́му соединению и объясняется особенностью расположения разреза *8*.

Разрез *8* пересекает две эвтектоидных линии и заключенное между ми поле кристаллизации чистого хлористого свинца, рельеф которого ачительно выше эвтектоидных линий, что, естественно, отражается на аграмме в виде максимума.

На рис. 14 изображена проекция диаграммы плавкости тройной симы $Cd\,Cl_2$ — KCl — $Pb\,Cl_2$ на треугольник состава. Эта диаграмма едставляет собою довольно сложную поверхность и имеет пять трой-х точек, из которых две — E_1 и E_3 являются эвтектическими точками конечными пунктами кристаллизации, а остальные переходными точми. В табл. 14 даны составы и температуры застывания всех тройных ек системы.

Диаграмма плавкости тройной системы разделяется эвтектоидными ниями на следующие семь полей кристаллизации:

1. Поле кристаллизации хлористого кадмия.

2. Поле кристаллизации хлористого свинца.
3. Поле кристаллизации химического соединения $CdCl_2 \cdot KCl$.
4. Поле кристаллизации химического соединения $2PbCl_2 \cdot KCl$.
5. Поле кристаллизации химического соединения $CdCl_2 \cdot 4KCl$.
6. Поле кристаллизации химического соединения $PbCl_2 \cdot 2KCl$.
7. Поле кристаллизации хлористого калия.

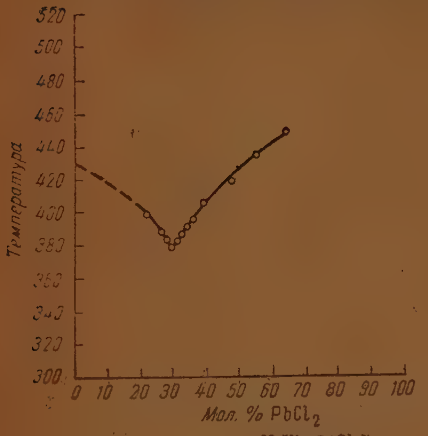


Рис. 11. Разрез *10*: 33,5% $CdCl_2$, 44,5% KCl, 22,0% $PbCl_2$ → 34,5% KCl, 65,5% $PbCl_2$

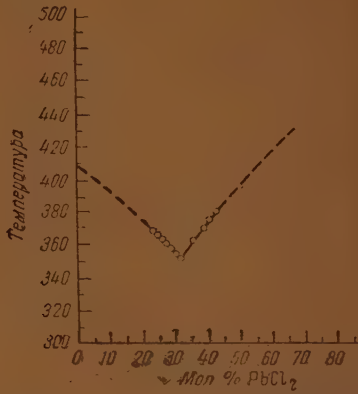


Рис. 12. Разрез *11*: 36,0% $CdCl_2$, 40,0% KCl, 24,0% $PbCl_2$ → 36,5% KCl, 63,5% $PbCl_2$

На рис. 15, 16, 17, 18 и 19 даются проекции эвтектоидных лин диаграммы, а на рис. 20 показано древо кристаллизации.

Для удобства изучения диаграммы плавкости ее можно раздели на два фазовых треугольника и рассматривать каждый как самосто тельную тройную систему.

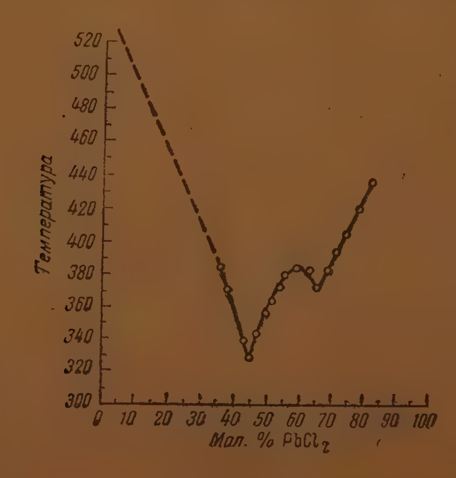


Рис. 13. Разрез *8*: 54,3% $CdCl_2$, 10,0% KCl, 35,7% $PbCl_2$ → 83,0% $PbCl_2$, 17,0% KCl

В треугольнике $CdCl_2 - CdCl_2 \cdot KCl - PbCl_2$ имеются две тройн точки E_1 и E_2, но конечным пунктом кристаллизации является эвте

тика E_1, имеющая самую низкую температуру плавления: 320°. В ней закристаллизуются все смеси, составы которых расположены в пределах данного фазового треугольника.

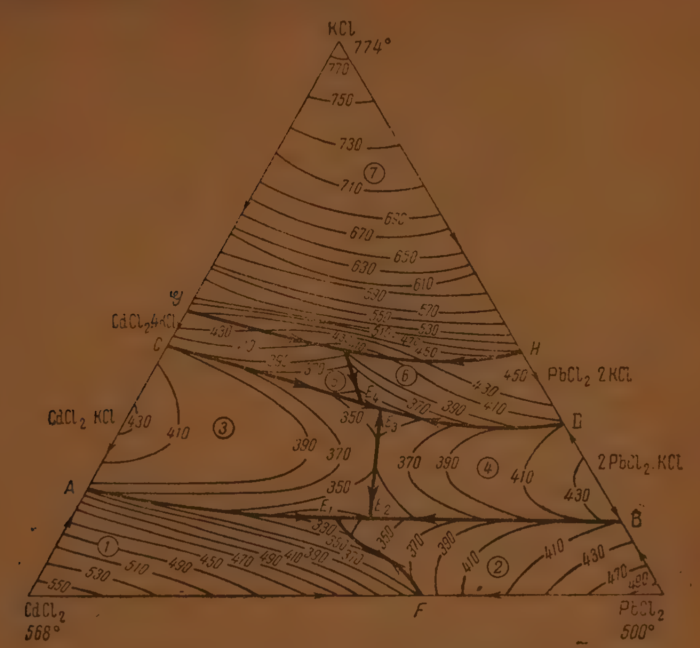


Рис. 14. Диаграмма плавкости системы $CdCl_2$ — KCl — $PbCl_2$

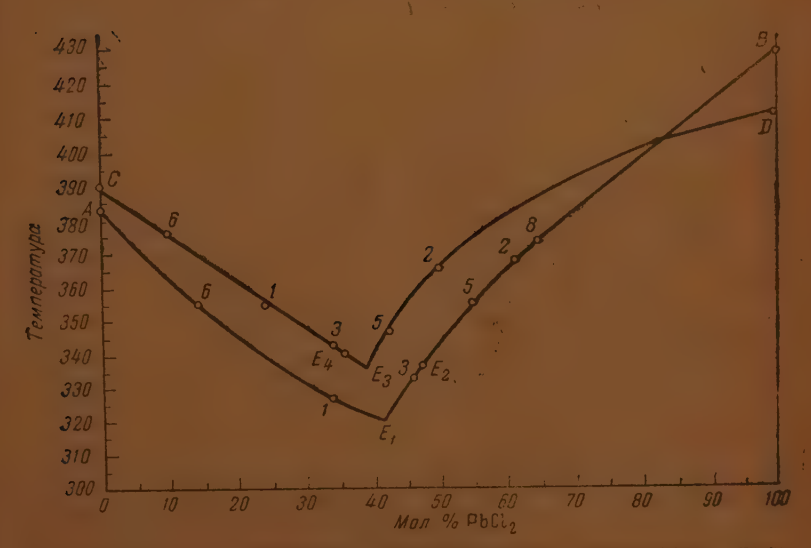


Рис. 15. Проекция эвтектоидных линий AB и CD на сторону $CdCl_2$ — $PbCl_2$

Тройная точка E_2 представляет собою обычную переходную точку. Фазовый треугольник $CdCl_2 \cdot KCl$ — KCl—$PbCl_2$ более сложен и содержит три тройные точки, из которых E_4 и E_5 — переходные точки, а конечным пунктом кристаллизации служит эвтектическая точка E_3.

При совместном рассмотрении проекции эвтектоидных линий с диа граммой плавкости видно, что из всей диаграммы наибольший интере представляют поля кристаллизации химических соединений $CdCl_2 \cdot KC$ и $2PbCl_2 \cdot KCl$. Их поверхности, резко очерченные эвтектоидными ли ниями, несколько напоминают собой седловину, причем максимумы е

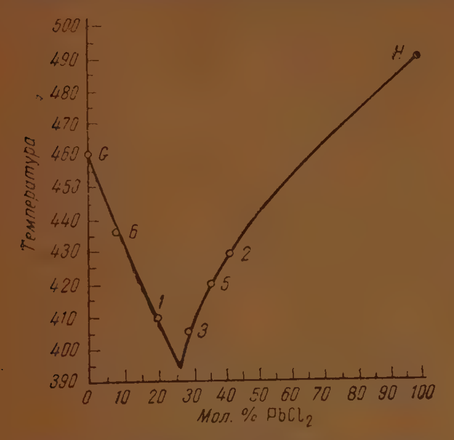


Рис. 16. Проекция эвтектоидной линии GH на сторону $CdCl_2$—$PbCl_2$

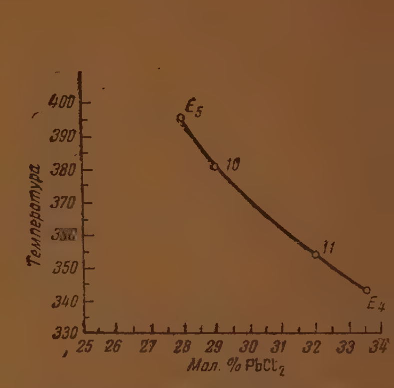


Рис. 18. Проекция эвтектоидной линии E_1—F на сторону $CdCl_2$—$PbCl_2$

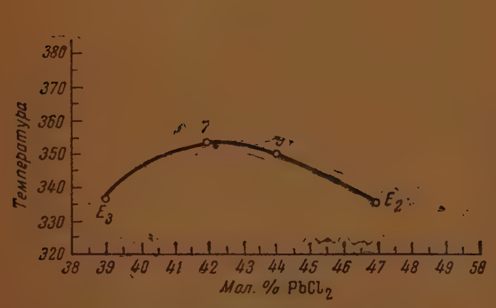


Рис. 17. Проекция эвтектоидной линии $E_2 — E_3$ на сторону $PbCl_2$— KCl

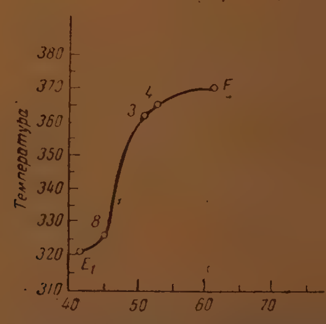


Рис. 19. Проекция эвтектоидно линии $E_4 — E_5$ на сторону $PbCl_2$ — KCl

приходятся как раз на составы химических соединений и даже эвтек тоидная линия $E_2 — E_3$, разграничивающая эти поля, имеет максимум Таким образом, если соединить линией составы соединений $CdCl_2 \cdot KC$ и $2PbCl_2 \cdot KCl$, то она пройдет через максимумы пяти разрезов и эвтек тоидной линии $E_2 — E_3$. Полученная таким образом кривая, изобра женная на рис. 21, напоминает диаграмму с простой эвтектикой, при чем состав эвтектики совпадает с максимумом на эвтектоидной линии

Наличие максимума на эвтектоидной линии $E_2 — E_3$ имеет двояки теоретический интерес. Оно

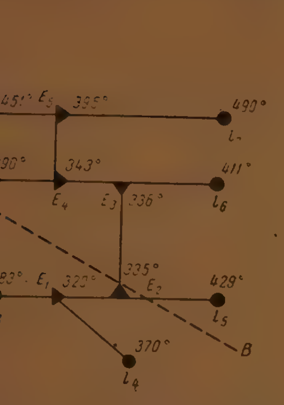
1) указывает на существование в данной тройной системе двух ко нечных пунктов кристаллизации E_1 и E_3, а не одного, как могло по казаться сразу без рассмотрения проекции;

2) дает возможность представить нижнюю трапецоидальную часть диа граммы как типичную взаимную систему (рис. 22).

Взаимная система

$$CdCl_2 + 2\,PbCl_2 . KCl \rightleftarrows CdCl_2 . KCl + 2\,PbCl_2$$

Одной из бинарных сторон этой взаимной системы служит кривая, ходящая через максимумы химических соединений (рис. 21).



с. 20. Древо кристаллизации истемы $CdCl_2$ — KCl — $PbCl_2$
e_3, e_4, e_5, e_6 — двойные эвтектические точки; e_1, e_2 двойные переходные точки; E_1, E_2 — тройные эвтеки; E_3, E_4, E_5 — тройные переход- точки; AB — секущая, делящая грамму на два фазовых треугольника

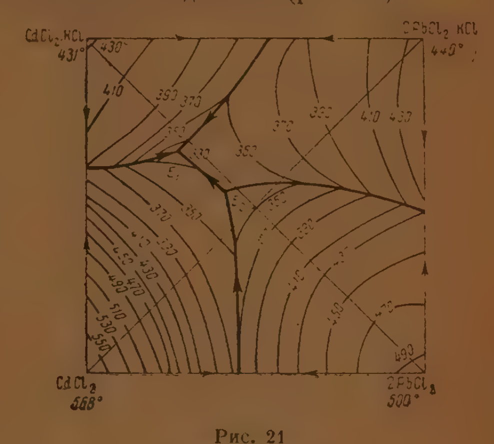
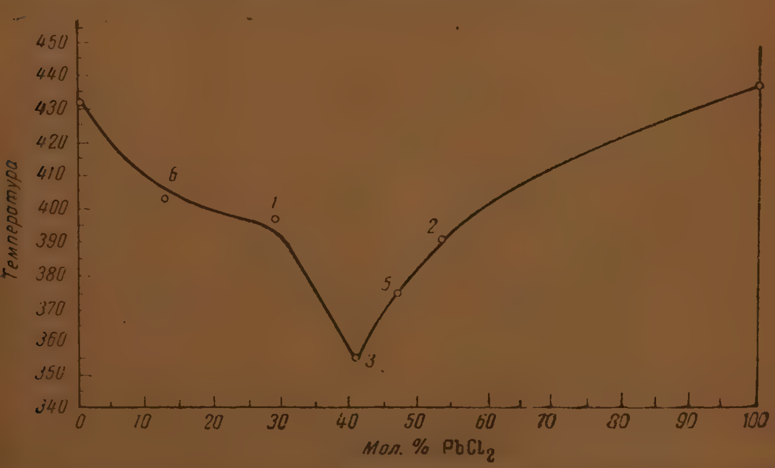


Рис. 21
Взаимная система
$CdCl_2 + 2PbCl_2 \cdot KCl \rightleftarrows CdCl_2 \cdot KCl + 2PbCl_2$

Как следует из рис. 22, обе диагонали взаимной системы почти в вной степени пересекают поля кристаллизации продуктов обмена; тому данную взаимную систему можно отнести к редко встречающе-ся подклассу С 1-го класса классификации взаимных систем.



ис. 22. Проекция максимумов химических соединений на сторону $CdCl_2$ — $PbCl_2$

В заключение считаю своим долгом выразить глубокую благодар-ть проф. А. П. Палкину за ценные советы, полученные от него при олнении этой работы.

Выводы

1. Изучена термическим анализом поверхность ликвидуса тройной системы $CdCl_2 - KCl - PbCl_2$.

2. Обнаружено семь полей кристаллизации, из которых три являются полями кристаллизации чистых компонентов, а четыре — полями кристаллизации двойных соединений. Тройных соединений в системе не обнаружено.

3. Установлен состав и температура застывания пяти тройных точек — двух эвтектических и трех переходных.

4. В системе имеются два конечных пункта кристаллизации, соответствующие эвтектическим точкам E_1 и E_3.

5. Нижняя, трапецоидальная часть диаграммы может быть представлена, как взаимная система:

$$CdCl_2 + 2\,PbCl_2.KCl \rightleftarrows CdCl_2.KCl + 2\,PbCl_2.$$

Воронежский гос. университет
Кафедра неорганической химии

Поступила
16.IX.1946

ЛИТЕРАТУРА

1. Brand, Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paleontologie, Beilage, Bd 32, 627, 1911.
2. R. Lorenz u. W. Rückstuhl, Z. anorg. Chem. 51, 71, 1906.
3. K. Treis, Neues Jahrbuch für Minera ogie 52, 766, 1914.
4. J. Brönstedt, Z. phys. Chem. 80, 213, 1912.
5. J. Kendall u. C. Sloan, J. Am. Chem. Soc. 47, 9, 2306, 1925.
6. D. Hermann, Z. anorg. Chem. 71, 257, 1911.
7. C. Sandonnini, Gazz. chem. ital. 44, 290, 1914.
8. А. Г. Бергман и Т. М. Тапчанян (рукопись)
9. Карякин, Чистые химические реактивы.
10. Mellor, A comprehensible treatise in inorganic and theoretical chemistry.
11. Бергман и Домбровская, ЖРФХО 61, 1451, 1929.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ: ВОДА — ПИПЕРИДИН

Б. Я. Тейтельбаум, Н. А. Трифонов и В. Р. Хачатурьян

Пиперидин в водном растворе — весьма сильное из наиболее известных органических оснований: константа диссоциации его равна $1{,}6 \cdot 10^{-3}$ [1]. В связи с этим представляет интерес детальное изучение физических свойств системы: вода — пиперидин.

В литературе имеются данные об образовании гидрата пиперидина $C_5H_{10}NH.2H_2O$ [2]. Кроме того мы располагали предварительными измерениями плотности, вязкости и поверхностного натяжения [3, 4], свидетельствовавшими о взаимодействии между компонентами системы. Наконец, данные двоих из нас и Усть-Качкинцева [5] по электропроводности системы и ее температурному коэффициенту давали возможность заключить об образовании дигидрата пиперидина $C_5H_{10}NH.2H_2O$.

Нами измерены плотность, внутреннее трение и поверхностное натяжение при 0, 25, 50 и 75° и показатель преломления при 25 и 50°. Во всех опытах постоянство температуры поддерживалось с точностью до 0,1°.

Смеси готовились из химически чистого препарата пиперидина треста «Союзлабореактив», показавшего константы: $d_4^{25} = 0{,}8585$; $n_D^{18,7} = 1{,}4532$, и воды — тридестиллята. (Для измерений показателя преломления применялись смеси, изготовленные из пиперидина (Кальбаум), кипевшего в пределах 105,2—106° при 736 мм Hg и имевшего $n_D^{25} = 1{,}4520$.)

Плотность измерялась при помощи пикнометра Реньо, емкостью около 5,7 мл. Пикнометр с жидкостью выдерживался в течение 30 мин. в большом водяном термостате, нагретом до соответствующей температуры.

Данные опытов приведены в табл. 1 и изображены на рис. 1.

Таблица 1

% $C_5H_{10}NH$			0°	25°	50°	75°
мол.	вес.	объемн.				
0	0	0	0,9999	0,9971	0,9881	0,9749
5	19,9	22,4	0,9980*	0,9808	0,9686	0,9514
10	34,4	37,9	0,9870	0,9698	0,9508	0,9304
20	54,1	57,8	0,9675	0,9477	0,9256	0,9032
30	66,9	70,1	0,9519	0,9302	0,9077	0,8830
40	75,9	78,6	0,9386	0,9171	0,8928	0,8684
60	87,6	89,2	0,9159	0,8932	0,8677	0,8434
80	95,0	95,7	0,8957	0,8750	0,8503	0,8265
100	100	100	0,8810	0,8585	0,8366	0,8112

Как видно из рис. 1, изотермы плотности при всех температурах обращены своей выпуклой частью к оси состава, если последний выражен, как обычно, в молекулярных процентах, и только изотерма 0° имеет S-образный ход и вогнута в области концентраций 0—7,5% $C_5H_{10}NH$.

* Это значение проверено трижды.

С первого взгляда можно было бы заключить о расширении в системе. Однако, согласно мысли, высказанной В. Р. Хачатурьян и, независимо, Аносовым [6], изотермой плотности идеальной системы является аддитивная прямая, если состав выражен в объемных, процентах. В нашем случае, при выражении состава в объемных процентах мы получаем кривые, вогнутой частью расположенные к оси состава, что свидетельствует о сжатии в системе, сопровождающем обычно химическое взаимодействие (рис. 2).

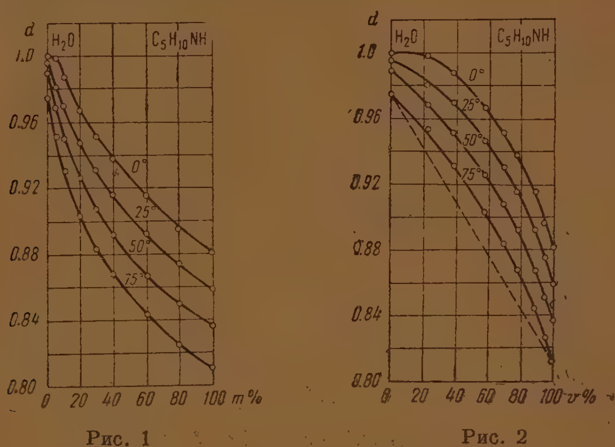


Рис. 1 Рис. 2

Максимальное сжатие (измеряемое отклонением изотерм от аддитивных прямых) наблюдается в области 30 мол. % $C_5H_{10}NH$, достигая при 0°—3,9% и при 75°—2,6%.

Внутреннее трение измерялось в вискозиметре Оствальда закрытого типа, исключавшем возможность влияния влаги и углекислоты воздуха, а также испарения, которое могло бы сказаться на результатах измерения, особенно при высоких температурах.

Результаты измерений приводятся в табл. 2 и на рис. 3.

Таблица 2

Мол. % $C_5H_{10}NH$	Внутреннее трение (пуаз × 10)				Темпер. коэфф. $\beta \times 10^4$		
	0°	25°	50°	75°	0–25°	25–50°	50–75°
0	1,80	0,895	0,550	0,381	3,63	1,38	0,68
5	6,44	1,90	0,887	0,512	18,16	4,05	1,50
10	11,2	3,06	1,26	0,659	32,56	7,20	2,40
20	18,4	4,76	1,77	0,845	54,56	11,96	3,70
30	21,5	5,40	1,94	0,901	64,40	13,84	4,16
35	21,6	5,42	1,94	0,892	64,72	13,92	4,19
40	20,2	5,13	1,86	0,872	60,28	13,08	3,95
60	11,2	3,38	1,38	0,705	31,28	8,00	2,70
80	4,76	2,05	0,993	0,571	10,84	4,23	1,68
100	2,57	1,31	0,757	0,545	5,04	2,21	0,85

Изотермы обнаруживают весьма отчетливый максимум при концентрации 33,3 мол. % $C_5H_{10}NH$ (1:2). С повышением температуры максимумы становятся более пологими.

Вполне аналогичны изотермам внутреннего трения кривые его температурных коэффициентов: $\beta = -\frac{d\eta}{dT} \approx -\frac{\Delta\eta}{\Delta T}$ (рис. 4).

Положение максимумов свидетельствует, таким образом, об образо-
ании дигидрата пиперидина, диссоциирующего в жидкой фазе.

Полученные данные для плотности и внутреннего трения позволили
ам произвести расчеты для эквивалентной и „приведенной“ электро-
роводности на основе имевшихся ранее измерений удельной электро-
роводности [5] системы.

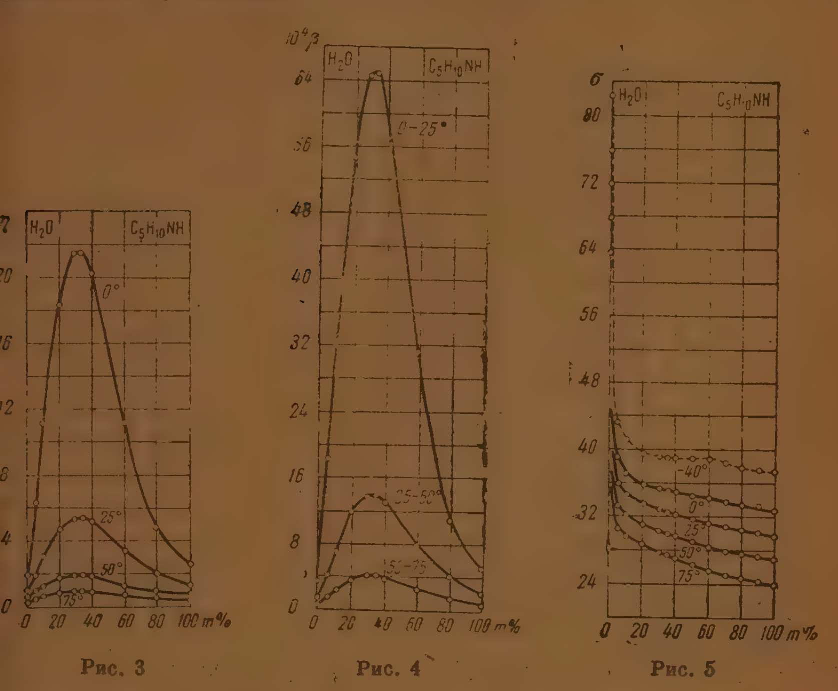


Рис. 3 Рис. 4 Рис. 5

Поверхностное натяжение измерялось методом наибольшего
авления образования пузырьков в модификации Ребиндера.

Полученные результаты приведены в табл. 3 и на рис. 5.

Для каждого из растворов было найдено по методу наименьших
вадратов уравнение прямолинейной политермы: $\sigma' = \sigma_0 + \gamma T$ и из него
пределен температурный коэффициент поверхностного натяжения: $\gamma =$
$= -\frac{d\sigma}{dT}$.

Отклонения экспериментальных точек от прямолинейной политермы
е превосходят пределов ошибок опыта (табл. 3). Поэтому мы пользо-
ались уравнениями политерм для корректирования опытных значений.
тому в табл. 3 соответствует замена σ на σ', вычисляемые из уравне-
ий политерм.

Изотермы показывают высокую поверхностную активность пипериди-
а. На изотерме 0° в области 30 и 60 мол. % $C_5H_{10}NH$ наблюдаются
ве точки перегиба и между ними некоторое «вздутие» кривой *. Очевидно
ходство этой кривой с изотермами системы: вода — хлораль, изученной
дним из нас совместно с Мерцлиным [7]. Это обстоятельство является
ледствием химического взаимодействия в системе. Кривая становится
олее демонстративной при экстраполировании ее (с помощью уравне-
ий политерм) в область низких температур (например, до —40°; пунк-

* Соответствующая часть кривой может быть названа „областью перегибов“.

Таблица 3

% $C_5H_{10}NH$		0°		25°		50°		75°		Уравнение политермы $\sigma' = \sigma'_0 + \gamma t$	Полная поверхностная энергия U_s
мол.	вес.	σ	σ'	σ	σ'	σ	σ'	σ	σ'		
0	0	75,64	75,85	71,97	71,77	67,91	67,72	63,51	63,67	$\sigma' = 72,82 - 0,162\,t$	120,08
5	19,91	38,95	38,78	35,96	36,00	33,10	33,23	30,54	30,46	$\sigma' = 38,78 - 0,111\,t$	69,10
10	34,41	36,91	36,94	34,53	34,49	32,08	32,04	29,56	29,59	$\sigma' = 36,94 - 0,098\,t$	63,71
20	54,14	35,75	35,79	33,50	33,42	30,98	31,04	28,67	28,66	$\sigma' = 35,79 - 0,095\,t$	61,74
30	66,93	35,26	35,32	32,89	32,80	30,30	30,27	27,72	27,74	$\sigma' = 35,32 - 0,101\,t$	62,91
35	71,78	35,14	35,07	32,42	32,47	29,90	29,87	27,31	27,27	$\sigma' = 35,07 - 0,104\,t$	63,48
40	75,90	34,87	34,87	32,21	32,24	29,69	29,62	26,95	27,00	$\sigma' = 34,87 - 0,105\,t$	63,56
50	82,53	34,46	34,48	31,67	31,70	29,08	28,93	26,08	26,16	$\sigma' = 34,48 - 0,111\,t$	64,80
60	87,63	34,07	34,18	31,37	31,26	28,44	28,33	25,33	25,40	$\sigma' = 34,18 - 0,117\,t$	66,14
70	91,68	33,68	33,75	30,92	30,82	27,92	27,90	24,92	24,98	$\sigma' = 33,75 - 0,117\,t$	65,71
80	94,96	33,27	33,35	30,58	30,48	27,58	27,60	24,65	24,72	$\sigma' = 33,35 - 0,115\,t$	64,77
90	97,70	33,10	33,14	30,24	30,21	27,24	27,29	24,24	24,36	$\sigma' = 33,14 - 0,117\,t$	65,10
100	100	32,76	32,75	29,76	29,78	26,77	26,80	23,83	23,82	$\sigma' = 32,75 - 0,119\,t$	65,25

рная кривая на рис. 5), в предположении, что агрегатное состояние истемы при этом не меняется.

Предельной изотермой поверхностного натяжения (при —273°) можно читать кривую полной поверхностной энергии. Последняя рассчитывалась нами по уравнению:

$$U_s = \sigma - T \cdot \frac{d\sigma}{dT},$$

де U_s — полная поверхностная энергия; σ — поверхностное натяжение.

Величины σ и $\frac{d\sigma}{dT} = -\gamma$ вычислялись из уравнений политерм. Прямолинейность последних приводит к независимости величины полной оверхностной энергии от температуры. Кривые U_s и γ изображены а рис. 6. Обе они имеют минимум около 20 мол. % $C_5H_{10}NH$.

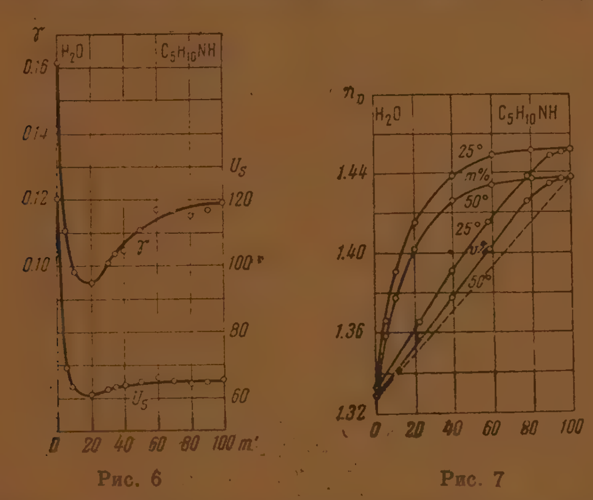


Рис. 6 Рис. 7

Показатель преломления измерялся на рефрактометре ульфриха. Температура призмы и исследуемой жидкости регулировалась ропусканием тока воды, нагретой до соответствующей температуры. корость потока поддерживалась постоянной и контролировалась по етоду, предложенному В. Р. Хачатурьян*.

Таблица 4

% $C_5H_{10}NH$		Показатель преломления		Отклонение от аддитивности в %	
мол.	объемн.	25°	50°	25°	50°
0	0	1,33239	1,32918	0	0
5	22,4	1,36460	1,35878	0,44	0,41
10	37,9	1,39142	1,37703	0,94	0,56
20	57,8	1,41631	1,40229	1,14	0,80
40	78,6	1,43793	1,42600	0,91	0,79
60	89,2	1,44813	1,43490	0,68	0,61
80	95,7	1,45117	1,43740	0,35	0,31
100	100	1,45197	1,43760	0	0

* На выходе из прибора, при сливе в раковину, вода пропускалась через кую трубку, направленную под углом к горизонту. По величине проекции баллистической кривой, описываемой вытекающей струей, можно судить о скорости отока.

Измерения проводились для натриевой линии D. Полученные данные представлены в табл. 4.

Как показывают данные табл. 4, изотермы обнаруживают значительную выпуклость от оси состава, что служит новым подтверждением взаимодействия между компонентами системы. Максимальные отклонения от аддитивности при выражении состава в объемных процентах падают на концентрацию, близкую к составу дигидрата *.

Настоящее исследование предпринято по предложению акад. В. А. Кистяковского.

Параллельно с нами данная система изучена по теплопроводности В. П. Фронтасьевым [8]. Изотерма представляет собой падающую от воды к пиперидину выпуклую к оси состава кривую с максимальным отклонением от аддитивности около 33 мол. % пиперидина.

Выводы

1. Проведен физико-химический анализ системы: вода — пиперидин методами плотности, внутреннего трения и поверхностного натяжения при температурах 0, 25, 50 и 75° и показателя преломления при 25 и 50°.

2. Изотермы плотности, определенной с помощью пикнометра Реньо, выпуклы по отношению к оси состава, если последний выражен в молекулярных процентах, и вогнуты, если он выражен в объемных процентах. В последнем случае максимальное отклонение от аддитивности (сжатие) приходится на состав, близкий к 30 мол. % $C_5H_{10}NH$.

3. Внутреннее трение, измеренное вискозиметром Оствальда, и его температурный коэффициент обнаруживают максимум при 33,3 мол. % $C_5H_{10}NH$, т. е. для состава дигидрата $C_5H_{10}NH.2H_2O$.

4. Изотермы поверхностного натяжения, измеренного методом Кантора — Ребиндера, свидетельствуют о высокой поверхностной активности пиперидина. При 0° и особенно при экстраполировании в область более низких температур изотермы в инактивной части имеют „область перегибов“, что свидетельствует о взаимодействии в системе.

5. Кривые показателя преломления, измеренного на рефрактометре Пульфриха, показывают выпуклость от оси соотава. Максимальное отклонение от аддитивности (в объемных процентах) падает на состав дигидрата.

6. Комплексное изучение системы свидетельствует об образовании дигидрата пиперидина $C_5H_{10}NH.2H_2O$, находящегося в состоянии термической диссоциации.

Ростовский-на-Дону гос. университет
Лаборатория физической и коллоидной химии

Поступила
12. X. 1946

ЛИТЕРАТУРА

1. Bredig, Zs. phys. Ch. 13, 191, 1894. Landolt-Börnstein. Phys.-Chem. Tabellen, 1, 1923.
2. Beilstein, IV, 4, 1899.
3. Р. В. Мерцлин, Журн. общ. хим. 5, 164, 1935.
4. Н. А. Трифонов, Изв. Пермского биологич. научно-исслед. ин-та 7, 365, 1931.
5. Н. А. Трифонов, В. Ф. Усть-Качкинцев и Б. Я. Тейтельбаум Ж. физ. хим. (в печати).
6. В. Я. Аносов, Изв. Сект. физ.-хим. анализа 13, 73, 1940.
7. Н. А Трифонов и Р. В. Мерцлин, Изв. Сект. физ.-хим. анализа 12, 139, 1940.
8. В. П. Фронтасьев, Ж. физ. хим. 20, 91, 1946.

* Примененный нами метод выражения состава в объемных процентах основан на исследовании В. Р. Хачатурьян, приведшем к доказательству об аддитивности показателя преломления идеальной системы в случае, если состав выражен в объемных процентах.

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ *

Б. Н. Рутовский и Е. Я. Голышева

Образованием пены в водных растворах и связанным с этим измерением оверхностного натяжения занимались многие авторы, вопросам же змерения поверхностного натяжения органических жидкостей посвяено очень незначительное количество работ.

Адам [1] указывает, что в органических жидкостях нельзя рассчитыать на большую положительную адсорбцию, так как силовое поле вокруг глеродных групп в молекулах меньше, чем вокруг других групп.

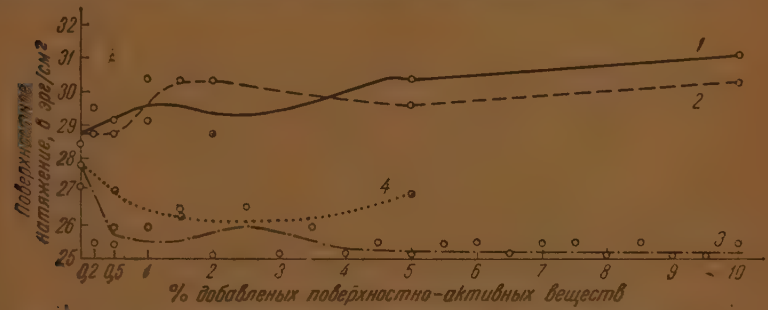


Рис. 1. Изменение поверхностного натяжения метилметакрилата в зависимости от концентрации поверхностно-активных веществ:
1 — терпинеол; 2 — бензиловый спирт; 3 — нониловый спирт; 4 — октиловый спирт.

Джильберт [2] показал, что высшие жирные кислоты несколько меньшают поверхностное натяжение тяжелых углеводородов. Более оздние исследователи — Мак Бейн и Пэрри [3] показали, что лаурин-сульоновая кислота в значительной степени снижает поверхностное натя-

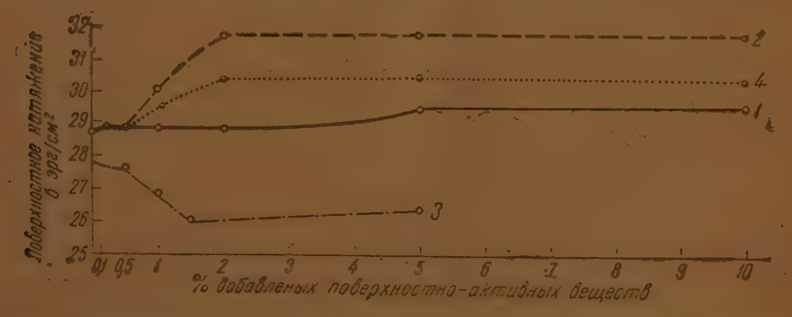


Рис. 2. Изменение поверхностного натяжения метилметакрилата в зависимости от концентрации поверхностно-активных веществ:
1 — фенилуксусная кислота; 2 — олеиновая кислота; 3 — метакриловая кислота; 4 — контакт Петрова.

* В работе принимала участие М. С. Шаронова.

жение Nujol — жидкого продукта перегонки нефти, тетраизобутилена и гидрогенизированного тетраизобутилена, в то время как эти же соединения лишь незначительно понижают поверхностное натяжение изооктана, ксилола, бензола и гептана. Кинг [4] в качестве поверхностно-активных веществ исследовал ряд полярных соединений, известных под названием моющих средств, эмульгаторов и смачивающих веществ. Химическая структура некоторых из этих соединений приведена ниже.

$$R-O-(CH_2-CH_2O)_xCH_2CH_2OH$$

эмульфор O (Emulphor O)

$$R-CO-N\begin{cases}C_2H_4OH\\ C_2H_4N(H)(OH)\begin{cases}C_2H_4OH\\ C_2H_4OH\end{cases}\end{cases};\qquad R-CO-N\begin{cases}C_2H_4\\ C_2H_4\end{cases}N(OH)\begin{cases}C_2H_4OH\\ C_2H_4OH\end{cases}$$

нинольс (Ninols) наконоль NR (Naççonol NR)

$$NaO-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{S}}-\underset{\underset{\displaystyle COOCH_2CH_3CH_2C'H_2CH_3}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle COOCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3}{|}}{\overset{CH_2}{|}}}{CH}};\qquad R-C_6H_4-SO_3Na$$

аэрозоль AY (Aerosol AY) сантомерс D (Santomerse D)

В числе органических жидкостей он исследовал растворители различной химической природы: метиловый спирт, ацетон, бензол, глицерин, гликоль, диоксан, целозольв, бутилацетат и ряд других.

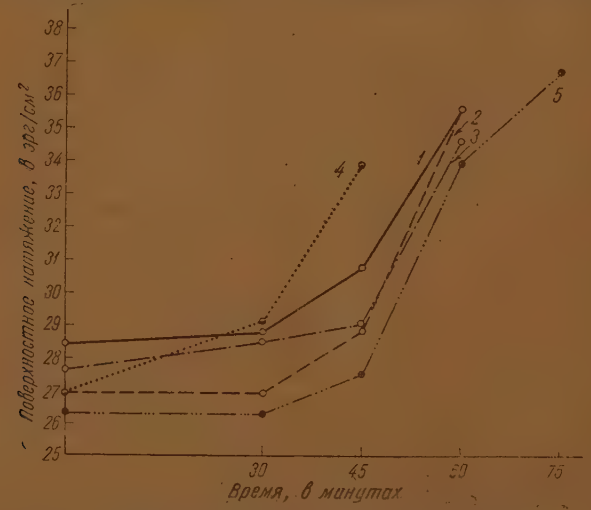


Рис. 3. Изменение поверхностного натяжения при полимеризации метилметакрилата в зависимости от концентрации поверхностно-активных веществ:
1 — чистый метилметакрилат; 2 — октиловый спирт (0,5%); 3 — метакриловая кислота (0,5%); 4 — карбовакс 4000 (0,5%); 5 — нониловый спирт (0,5%).

Исследования Кинга показали, что одни и те же вещества проявляют различную эффективность в разных растворителях. Кинг считает, что

азличия в молекулярной структуре оказывают большое влияние на относи-ельную эффективность вспенивающих веществ. Это в одинаковой степени н относит к вспенивателям как в водной среде, так и в органических идкостях.

Нами изучалось изменение поверхностного натяжения метилмета-рилата в зависимости от добавляемых поверхностно-активных ве-еств, или бутилметакрилата и хлористого винилидена, а также при олимеризации метилметакрилата в присутствии этих веществ.

Определение поверхностного натяжения производилось при 20° С о методу наибольшего давления газовых пузырьков с помощью прибора ебиндера [5]. В качестве поверхностно-активных веществ были испытаны азличные соединения: высшие спирты, кислоты, альдегиды и другие оединения.

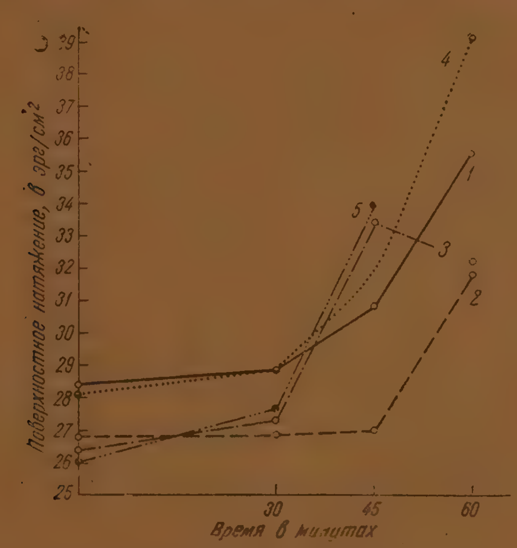


Рис. 4. Изменение поверхностного натяжения при полимеризации метилметакрилата в зависимости от добавок поверхностно-активных веществ:

1 — чистый метилметакрилат; *2* — тетрадеканол (0,5%); *3* — ундеканол (0,5%); *4* — гептадеканол (0,5%); *5* — гексанол (0,5%).

Первые опыты были поставлены для выяснения оптимальной кон-ентрации некоторых поверхностно-активных веществ: ацетофенона, тер-инеола, бензилового спирта, бензальдегида, контакта Петрова, фенил-ксусной, олеиновой, метакриловой кислот, канифоли и нонилового пирта. Результаты этих опытов представлены на кривых рис. 1 и 2.

Из всех перечисленных выше веществ снижение поверхностного атяжения метилметакрилата дают нониловый и октиловый спирты метакриловая кислота. Так, введение нонилового спирта в количестве ,2—1,5% снижает поверхностное натяжение метилметакрилата при-лизительно на 1,6 эрг/см².

При дальнейшем увеличении процента нонилового спирта поверх-остное натяжение метилметакрилата практически не изменяется. Мета-риловая кислота снижает поверхностное натяжение метилметакрилата, сли она добавлена в количестве 0,5—1,5% примерно на 2,4 эрг/см². Дальнейшее увеличение концентрации метакриловой кислоты не изме-яет поверхностного натяжения метилметакрилата.

Фенилуксусная кислота, введенная в количестве до 5%, не снижает

поверхностного натяжения метилметакрилата; выше 5% наблюдается повышение поверхностного натяжения последнего.

Олеиновая кислота, контакт Петрова, терпинеол, ацетофенол и бензиловый спирт повышают поверхностное натяжение метилметакрилата, будучи добавлены в количестве 0,5—2,0%, на 0,7—1,6 эрг/см².

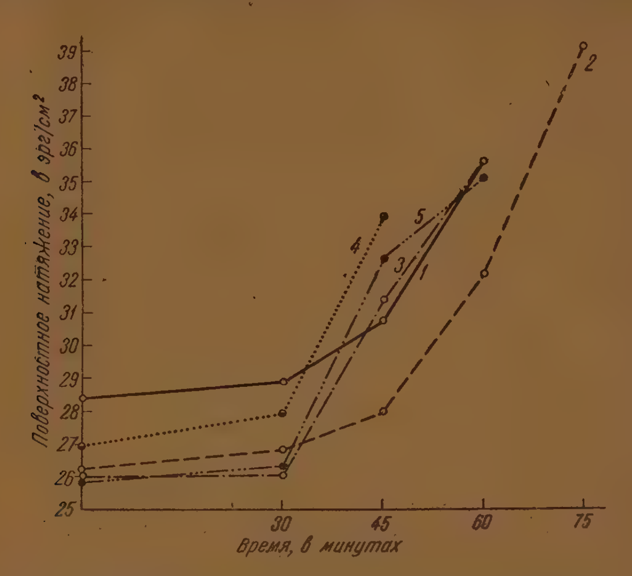


Рис. 5. Изменение поверхностного натяжения при полимеризации метилметакрилата в зависимости от добавляемых поверхностно-активных веществ:

1 — чистый метилметакрилат; 2 — октиловый спирт (1,5%); 3 — метакриловая кислота (1,5%); 4 — карбовакс 4000 (1,5%); 5 — нониловый спирт (1,5%).

Бензальдегид, добавленный в количестве 0,5—1,0%, также повышает поверхностное натяжение метилметакрилата на 1,6 эрг/см². При дальнейшем увеличении бензальдегид не смешивается с метилметакрилатом.

Для выяснения влияния на поверхностное натяжение метилметакрилата в процессе полимеризации поставлены следующие опыты. Были испытаны октиловый спирт, нониловый спирт, гексанол, ундеканол, тетрадеканол, гептадеканол, карбовакс 4000, метакриловая кислота. Параллельно определялось изменение поверхностного натяжения при полимеризации чистого метилметакрилата.

Результаты опытов отображены на кривых рис. 3—8.

Из приведенных данных следует, что все перечисленные выше поверхностно-активные вещества снижают поверхностное натяжение метилметакрилата на 1,3—1,6 эрг/см².

Для выяснения влияния веществ, снижающих поверхностное натяжение, на полимеризацию метилметакрилата определялся выход полимера. Полимеризация велась в одинаковых условиях как в случае чистого метилметакрилата, так и с добавками некоторых поверхностно-активных веществ. Как видно из данных табл. 1, добавление поверхностно-активных веществ не только не снижает выход полимера, но даже несколько повышает его. Исключение составляет только канифоль. Последняя сильно задерживает реакцию полимеризации.

Изменение поверхностного натяжения метилметакрилата в зависимости от добавляемого количества бутилметакрилата показано на кривой

рис. 9. Введение 20% бутилметакрилата снижает поверхностное натяжение примерно на 1,5 эрг/см². Дальнейшее увеличение процента бутилметакрилата не влияет на поверхностное натяжение метилметакрилата.

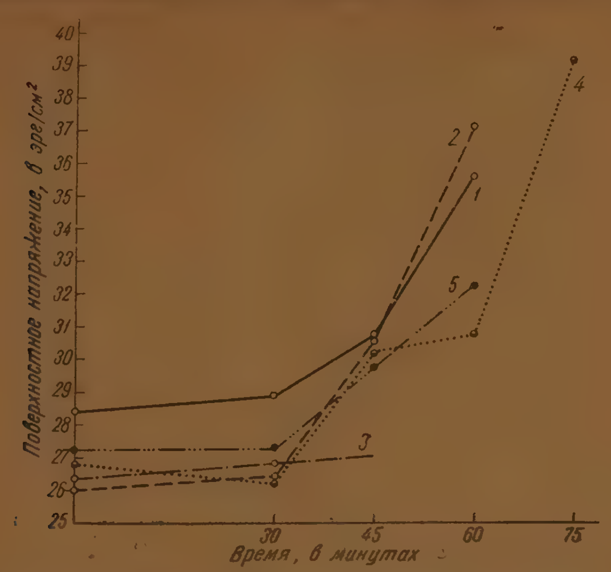


Рис. 6. Изменение поверхностного натяжения при полимеризации метилметакрилата в зависимости от добавок поверхностно-активных веществ:

1 — чистый метилметакрилат; 2 — тетрадеканол (1,5%); 3 — ундеканол (1,5%); 4 — гептаденанол (1,5%); 5 — гексанол (1,5%).

Исследовалось также изменение поверхностного натяжения метилметакрилата в зависимости от концентрации бутилметакрилата в процессе

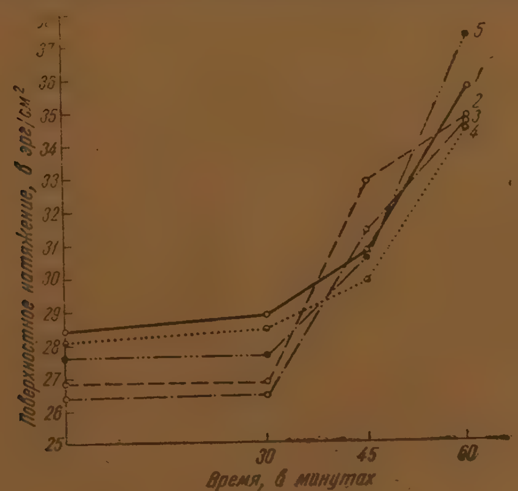


Рис. 7. Изменение поверхностного натяжения при полимеризации метилметакрилата в зависимости от добавок поверхностно-активных веществ:

1 — чистый метилметакрилат; 2 — тетрадеканол (5,0%); 3 — ундеканол (5,0%); 4 — гептадеканол (5,0%); 5 — гексанол (5,0%)

полимеризации. Результаты этих исследований отражены на кривых рис. 10 и 11.

Изменение поверхностного натяжения метилметакрилата в зависимости от концентрации хлористого винилидена представлено на кривой рис. 12. Введение хлористого винилидена в количестве 25% снижает поверхностное натяжение метилметакрилита на 1,6 эрг/см². Введение 40% хлористого винилидена снижает поверхностное натяжение уже на 3,20 эрг/см². Дальнейшее увеличение хлористого винилидена не изменяет поверхностного натяжения метилметакрилата.

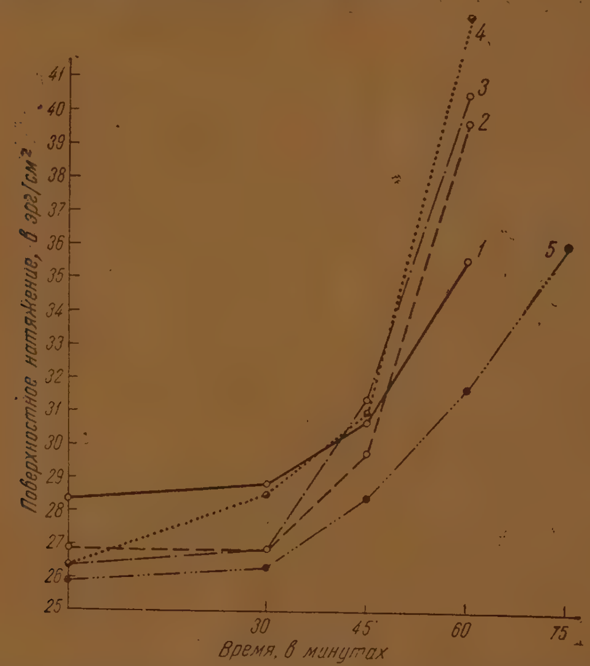


Рис. 8. Изменение поверхностного натяжения при полимеризации метилметакрилата в зависимости от добавок поверхностно-активных веществ:

1 — чистый метилметакрилат; 2 — октиловый спирт (5,%); 3 — метакриловая кислота (5,0%); 4 — карбоваке 4000 (5,0%); 5 — нониловый спирт (5,0%).

Несомненный интерес представляло бы дальнейшее изучение влияния добавок, снижающих поверхностное натяжение, на кинетику полимеризации и полидисперсность получаемых полимеров.

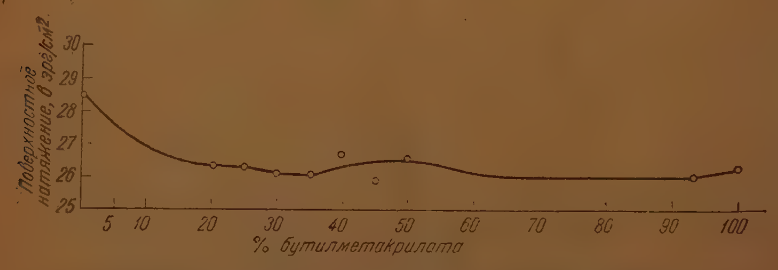


Рис. 9. Изменение поверхностного натяжения метилметакрилата в зависимости от количества добавленного бутилметакрилата.

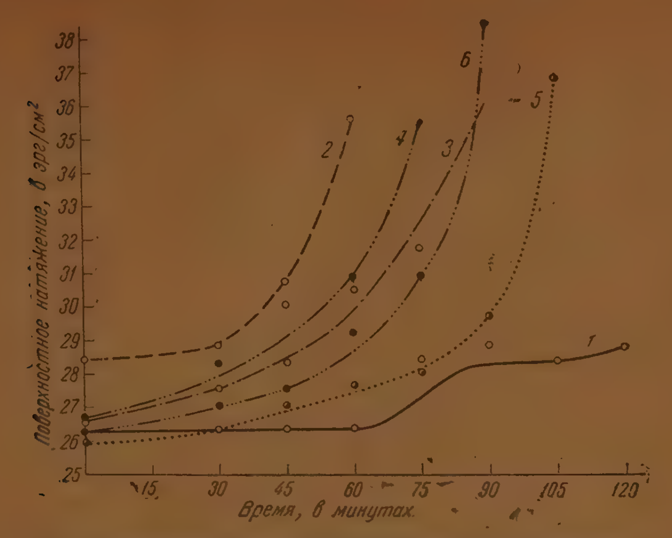


Рис. 10. Изменение поверхностного натяжения при полимеризации метилметакрилата в зависимости от концентрации бутилметакрилата:

1 — чистый бутилметакрилат; 2 — чистый метилметакрилат; 3—метил- и бутилметакрилат (50 : 50%); 4 — метил- и бутилметакрилат (55 : 45%), 5 — метил- и бутилметакрилат (60 : 40%); 6— метил- и бутилметакрилат (65 : 35%).

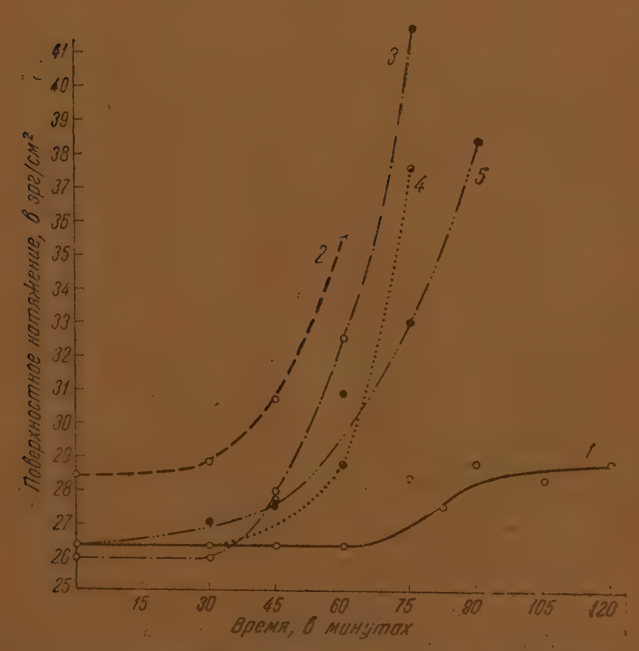


Рис. 11. Изменение поверхностного натяжения при полимеризации метилметакрилата в зависимости от концентрацны бутилметакрилата

1 — чистый бутилметакрилат; 2 — чистый метилметакрилат; 3—бутил- и метилметакрилат (30 : 70%); 4 — бутил- и метилметакрилат (25 : 75%); 5 — бутил- и метилметакрилат (20 : 80%).

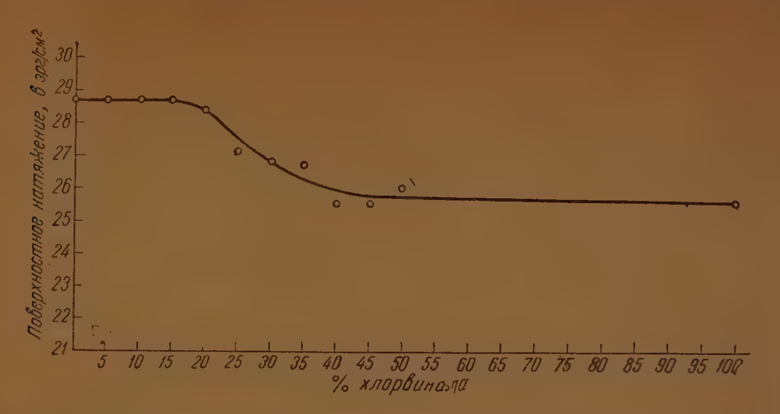


Рис. 12. Изменение поверхностного натяжения метилметакрилата в зависимости от добавленного количества хлористого винилидена.

Таблица 1

Влияние добавляемых поверхностно-активных веществ на выход полиметилметакрилата

Компонент: метилметакрилат + 0,5% перекиси бензоила

Наименование добавок	Количество добавок, в %	Форполимеризация		Выход полимера, в %
		время, в мин.	температура в °C	
—	—	75	65—66	17,60
—	—	75	65—66	18,00
Метакриловая кислота	0,5	75	65—66	18,73
	1,5	75	65—66	21,80
	5,0	75	65—66	22,46
Карбовакс 4 000	0,5	60	65—66	22,65
	1,5	60	65—66	21,73
	5,0	75	65—66	21,73
Бензиловый спирт	2,0	75	65—66	18,20
Контакт Петрова	2,0	75	65—66	19,30
Канифоль	2,0	75	65—66	2,99*

Всесоюзный Ордена Ленина
Научно-исследовательский институт
авиационных материалов
Москва

Поступила
10. X. 1946

ЛИТЕРАТУРА

1, 2, 3, 4. E. C. King, Foam formation in organic liquids, Journ. of Phys. Chem. 48, No 3, 141—154.
5. Путилова, Руководство к практическим занятиям по коллоидной химии, Москва, 19.

* Добавление канифоли чрезвычайно задерживает реакцию форполимеризации метилметакрилата.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ СООБЩЕНИЯ И ДИСКУССИЯ

О ЛОГАРИФМИЧЕСКОЙ ИЗОТЕРМЕ АДСОРБЦИИ

М. Темкин

В статье Е. Н. Гапона «Влияние растворителя на адсорбцию растворенного вещества» [1] содержатся критические замечания, относящиеся к данному автором [2] анализу логарифмической изотермы адсорбции, согласно которой количество адсорбированного газа зависит линейно от логарифма его давления. Поскольку эти замечания, повидимому, обусловлены смешением понятий, представляется целесообразным вновь пояснить смысл обсуждаемых величин*.

Предполагается, что адсорбция происходит на неоднородной поверхности, причем можно пренебречь взаимодействием адсорбированных молекул. Поверхность состоит из определенного числа мест, способных адсорбировать по одной молекуле газа. Каждое место характеризуется тем количеством тепла ε, которое выделяется, когда на нем адсорбируется молекула. Теплота адсорбции на данном месте ε определяет величину адсорбционного коэффициента a для этого места;

$$a = Be^{\frac{\varepsilon}{kT}}; \tag{1}$$

здесь k — постоянная Больцмана, T — температура и B — мало зависящая от T величина, приближенно одинаковая для всех мест.

Пронумеруем мысленно места поверхности в порядке убывания a (или ε), отношение номера места к общему числу мест обозначим через s. Характер неоднородности поверхности определяется видом зависимости a или ε от s.

Функция ε (s) недоступна прямому опытному определению. Если бы адсорбирующиеся молекулы занимали места на поверхности строго в порядке их номеров, т. е. место с данным значением ε заполнялось лишь после того, как все места с большими значениями ε полностью заняты, то, измеряя тепловой эффект, мы получили бы функцию ε (s), как производную от количества выделившегося тепла по числу адсорбированных молекул. Именно так происходит адсорбция паров согласно теории Поляни. Однако, согласно картине адсорбции Лангмюра, лежащей в основе излагаемой трактовки, вероятность для данного места быть занятым при равновесном давлении p равна $\frac{ap}{1+ap}$, т. е. ни для одного места поверхности не равна в точности ни 1, ни 0, а лежит между ними. Поэтому, когда на поверхности со степенью заполнения θ дополнительно адсорбируется небольшое количество газа, то адсорбирующиеся молекулы попадают на разные места поверхности; соответствующий тепловой эффект, отнесенный к одной молекуле, т. е. дифференциальная теплота адсорбции Q, является некоторой функцией θ, причем функции $Q(\theta)$ и $\varepsilon(s)$, вообще говоря, различны по форме.

В изложении Е. Н. Гапона величина Q отсутствует и замена величиной ε. Источником этого, повидимому, явилось то обстоятельство, что для логарифмической изотермы вид зависимостей $Q(\theta)$ и ε (s) совпадает. Однако, во-первых, это не дает возможности поставить знак равенства между величинами Q и ε, так как они являются функциями различных аргументов; во-вторых, указанное совпадение не имеет места для любой изотермы адсорбции, а является особенностью логарифмической изотермы, которая требует доказательства. Соответствующее доказательство имеется в рассматриваемой Е. Н. Гапоном статье автора [2]. В ней для случая логарифмической изотермы даны уравнения

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - Cs \tag{2}$$

$$Q = \varepsilon^0 - C\theta, \tag{3}$$

* Затрагиваемый здесь круг вопросов более детально рассмотрен в недавней статье [3].

(ε' и C — постоянные), а также приведено термодинамическое уравнение

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_\theta = \frac{Q}{kT^2}.$$

Е. Н. Гапон вместо последнего уравнения пишет

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_\theta = \frac{\varepsilon}{kT^2}$$

и, естественно, получает $s = \theta$, что, как он сам указывает, неверно.

Е. Н. Гапон далее предлагает новый вывод логарифмической изотермы. Он принимает, что дифференциальная теплота адсорбции зависит линейно от степени заполнения поверхности, так что

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_\theta = \frac{\varepsilon^0 - C\theta}{kT^2}, \quad (5)$$

и интегрирует это уравнение при постоянной θ, получая

$$\ln p = -\frac{\varepsilon^0}{kT} + \frac{C}{kT}\theta + i. \quad (6)$$

Поскольку интегрирование проведено при постоянной θ, постоянная интегрирования i может быть любой функцией θ.

Е. Н. Гапон упускает из вида это обстоятельство и считает доказанной линейную зависимость θ от $\ln p$, т. е. логарифмическую изотерму. Этот вывод, таким образом, основан на недосмотре.

Упомянутый выше результат $s = \theta$ Е. Н. Гапон рассматривает как доказательство приближенного характера уравнения логарифмической изотермы адсорбции

$$\theta = \frac{1}{f}\ln a_0 p. \quad (7)$$

Приближенный характер уравнения очевиден, поскольку оно дает $\theta = -\infty$ при $p = 0$ и $\theta = \infty$ при $p = \infty$. Предложенное автором уравнение изотермы адсорбции

$$\theta = \frac{1}{f}\ln\frac{1 + a_0 p}{1 + a_1 p}; \quad f = \ln\frac{a_0}{a_1}, \quad (8)$$

где a_0 — наибольшее, a_1 — наименьшее значение a (цитируемсе в статье Е. Н. Гапона), дает $\theta = 0$ при $p = 0$ и $\theta = 1$ при $p = \infty$, как это и должно быть, и в то же время, если $a_0 \gg a$, в определенной области значений p, а именно при $a_0 p \gg 1$ и $a_1 p \ll 1$ практически совпадает с уравнением (7). Уравнение (8) строго отвечает уравнению (2) (при условии, что величина B в уравнении (1) одинакова для всех мест). Оно является простейшим из возможных уравнений, которое, будучи совместимо с картиной адсорбции Лангмюра*, в то же время практически совпадает с логарифмической изотермой в широком интервале значений p.

Е. Н. Гапон высказывает мнение, что для случая, когда адсорбция следует логарифмической изотерме, вид функции, выражающей зависимость химического потенциала адсорбированного вещества μ от степени заполнения поверхности θ, неизвестен. Между тем, поскольку химический потенциал газа μ_g связан с его давлением уравнением

$$\mu_g = \mu_g^0 + RT\ln p \quad (9)$$

(R — газовая постоянная), а при равновесии $\mu = \mu_g$, переход от любого уравнения изотермы адсорбции к соответствующему уравнению для μ, как функции адсорбированного количества, не представляет никаких трудностей; в частности для логарифмической изотермы получаем линейную зависимость μ от θ. Неучет этих простых соотношений приводит к тому, что Е. Н. Гапон, в той части работы, где прини-

* Нетрудно убедиться, раскрывая неопределенность по обычному правилу, что, при $a_0 = a_1$ уравнение (8) переходит в изотерму Лангмюра $\theta = \frac{ap}{1 + ap}$.

ает приложимость изотермы Лангмюра, пишет для химического потенциала адсорбированного вещества

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \theta,$$

место правильного выражения

$$\mu = \mu_0 + RT \ln \frac{\theta}{1-\theta}. \tag{10}$$

Вопрос об интерпретации логарифмической изотермы имеет лишь отдаленное отношение к основному предмету работы Е. Н. Гапона (влияние растворителя на адсорбцию). Результаты, к которым он приходит, формально правильны, поскольку указанная неточность в выражении для μ не влияет на выводы. Недостаток трактовки . Н Гапона состоит в том, что она относится к физически нереальному случаю, так ак предполагает, что растворитель совершенно не адсорбируется адсорбентом.

Поступила 15.XI.1946

ЛИТЕРАТУРА

Гапон. Журн. физ. хим. 21, 179, 1947.
Темкин. Журн. физ. хим. 15, 296, 1941.
Темкин, Левич. Журн. физ. хим. 20, 1441, 1946.

СОДЕРЖАНИЕ

Предварительные сообщения и дискуссия

CONTENTS

Preliminary communications and Discusssion

Подписано к печати 17/IV 1947 г. $7^1/_4$ п. л. + 1 вклейка Уч.-изд. л. 13,2
Тираж 3400 экз. А-04747 Цена 12 руб. Зак. 324

2-я тип. Издательства Академии Наук СССР, Москва, Шубинский пер. 10.

Цена 12 руб.

ВНИМАНИЮ АВТОРОВ

Статьи, направляемые в «Журнал физической химии», должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Статьи, излагающие результаты работ, проведенных в учреждениях, должны обязательно иметь направление учреждения. В конце статьи автором должно быть приведено название научного учреждения, в котором произведена работа.

2. Изложение работы должно быть дано в наиболее сжатой форме, совместимой с ясностью изложения.

3. Статьи должны быть напечатаны на машинке, с двумя интервалами, без помарок и вставок, на одной стороне листа. Сокращения слов, кроме общеупотребительных, не допускаются. В редакцию представляется первый машинописный экземпляр.

4. Статьи должны быть оформлены в отношении расположения материала (заголовки, таблицы, цитируемая литература и т. д.) так, как это принято в ЖФХ.

5. Все формулы должны быть вписаны четко и ясно. Особенное внимание следует обращать на аккуратное изображение индексов и показателей степени.

6. Во избежание недоразумений и ошибок следует делать также ясное различие между заглавными и строчными буквами, для чего подчеркивать заглавные буквы снизу двумя черточками (например $\underline{\underline{K}}$).

Греческие буквы должны быть обведены красным карандашом. Готические буквы — подчеркнуты синим карандашом.

7. Весь иллюстративный материал к статьям представляется отдельно, ни в коем случае не должен приклеиваться к оригиналу; подписи к рисункам должны быть даны отдельно.

8. На обороте оригиналов рисунков должны быть указаны фамилия автора, название статьи и № рисунка.

9. Чертежи должны содержать все необходимые буквенные обозначения (кривых, отдельных деталей) и не содержать никаких лишних обозначений и надписей. Надписи по возможности должны быть заменены цифрами или буквенными обозначениями, которые должны иметь пояснение в тексте или в подписи к рисунку.

10. Авторы должны избегать повторения одних и тех же данных в таблицах, графиках и тексте статьи.

11. Места, предназначенные к набору петитом, должны быть отмечены вертикальной чертой на полях.

12. Цитируемая в статье литература должна даваться автором не в виде подстрочных примечаний, а общим списком в конце статьи, с обозначением в тексте статьи ссылки на цитируемую работу порядковым номером в квадратных скобках. Иностранные авторы в тексте даются в русской транскрипции.

Статьи, не удовлетворяющие указанным требованиям, будут возвращаться авторам.

В случае направления автору статьи для согласования с ним внесенных редакцией изменений сохраняется первоначальная дата поступления статьи в редакцию.

Редакция оставляет за собой право не вносить сделанных автором в корректуре изменений текста первоначально представленной рукописи статьи или дополнений к нему.